

# **Bioabbaubare Tenside durch reduktive Aminierung von Isomaltulose**

**- Kinetik, Heterogenkatalysator und Analytik -**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

**Dissertation**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Hans-Christian Dietz**  
aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Tag der Einreichung:	31.01.2005
Tag der mündlichen Prüfung:	11.04.2005

Darmstadt 2005

D 17

Hans-Christian Dietz  
Margaretenstraße 7  
48145 Münster

Münster, den 11. April 2005

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

*Hans-Christian Dietz*

Hans-Christian Dietz  
Margaretenstraße 7  
48145 Münster

Münster, den 11. April 2005

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

*Hans-Christian Dietz*

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Hans-Christian Dietz  
geboren am 26.02.1973  
in Frankfurt am Main

## Schulausbildung

---

1979 - 1983	Boehle-Schule (Grundschule), Frankfurt am Main
1983 - 1992	Goethe-Gymnasium, Frankfurt am Main Abschluss: Abitur

## Zivildienst

---

08/1992 - 10/1993	Mobile Alten- und Krankenbetreuung in den Kirchengemeinden St. Markus und Dreifaltigkeit in Frankfurt am Main
-------------------	--

## Studium

---

10/1993 - 09/1999	Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
10/1996 - 03/1997	Auslandssemester an der University of Bristol (GB) Nebenvertiefung im Fachgebiet Anorganische Chemie „Reductive Coupling of <i>bis</i> -Alkyne-Mo- und W-Complexes“
02/1999 – 09/1999	Diplomarbeit „Katalysator- und Reaktionsparameter-Optimierung bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose“;
09/1999	Abschluss: <b>Diplom-Ingenieur</b>
09/1999 – 06/2003	Promotionsstudium am Institut für Chemische Technologie der TU Darmstadt

## Berufliche Tätigkeit

---

09/1999 - 10/2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Technologie der TU Darmstadt  Mitarbeit im Verbundprojekt „Saccharosefolgechemie II“ des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL).
seit 07/2003	Mitarbeiter der Uhde GmbH, Dortmund im Forschungs- und Entwicklungslabor, Ennigerloh.

Münster, den 11. April 2005



Diese Arbeit wurde in der Zeit von September 1999 bis Juni 2003 am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

## **Zusammenfassung**

Die vorliegende Arbeit behandelt die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin als Basis für ein technisches Verfahren zur Herstellung von Tensiden aus Nachwachsenden Rohstoffen. In vorangegangenen Untersuchungen wurde mit einem Aktivkohle-geträgerten Palladium-Suspensionskatalysator mit 5 % Pd ( $\text{g g}^{-1}$ ) ein System gefunden, dass für den Hydrierschritt hinsichtlich Eduktumsatz und Zielproduktausbeute überzeugt. Haupthindernis für die Realisierung des Verfahrens ist die zu schnelle Desaktivierung dieses Katalysators durch Belegung der Katalysatoroberfläche mit Produkten von Parallelreaktionen nach Maillard.

Zum schnellen Informationsgewinn über die Performance weiterer Hydrierkatalysatoren kam in dieser Arbeit ein Batch-Autoklav zum Einsatz. Eine automatisierte kontinuierliche Hydrierapparatur ermöglichte Untersuchungen zur Katalysator-Stabilität sowie die direkte Bestimmung kinetischer Daten. Gegenüber vorangegangenen Untersuchungen wurde die Analytik erweitert, um neben unpolaren und amphiphilen Bestandteilen der Reaktionsmischung auch die polaren Zucker und Zuckeralkohole quantitativ zu erfassen. Mit der erweiterten Analytik war es möglich, das komplexe Reaktionsnetzwerk sowie den Desaktivierungsprozess im kontinuierlichen Betrieb wesentlich besser zu verstehen.

Bei der Reihenuntersuchung ausgewählter Katalysatoren wurde die Eignung des Systems Palladium/Aktivkohle gegenüber anderen Systemen bestätigt. Ein Aktivkohle-geträgerter Palladium-Suspensionskatalysator mit 1 % Pd ( $\text{g g}^{-1}$ ) erzielte im Vergleich zum Bezugssystem eine wesentlich bessere Selektivität eine höhere Edelmetall-spezifische Aktivität bei der Hydrierung. Mit optimierter Katalysatormasse zeigt er zudem eine zufriedenstellende Stabilität und das höchste Potential für den Einsatz in einem technischen Verfahren.

Weiterhin wurde die Regenerierung des Katalysators mit verschiedenen Lösungsmitteln erprobt, um die Braunprodukte in einer Reinigungsphase wieder von der Katalysatoroberfläche abzulösen (ex situ-Regenerierung), bzw. um sie während der Reaktion weitgehend in Lösung zu halten (in situ-Regenerierung). Es gelang durch den Zusatz von Cyclohexan zum Lösungsmittel, die Hydrieraktivität weitgehend konstant zu halten. Aufgrund der damit verbundenen Ausbildung von zwei Flüssigphasen ging jedoch die Bildung des Zielprodukts auf Kosten der direkten Hydrierung des Zuckers zum Zuckeralkohol stark zurück. Somit erscheint die Lösung der Desaktivierungsproblematik durch eine Regenerierung im vorliegenden Fall fraglich.

Durch Optimierung der Katalysatormasse konnte schließlich auch für den Standard-Katalysator mit 5 % Pd/C eine Desaktivierung weitgehend vermieden werden. In einem Langzeit-Versuch (über 1000 h) wurde eine stationäre Katalysatoraktivität auf hohem Niveau erreicht. Mit der Lösung der Katalysator-Desaktivierungsproblematik wurde ein grundlegender Fortschritt auf dem Weg zu einem technischen Verfahren erzielt. Da der Katalysator mit seiner Performance den Maßstab für die gesamte Verfahrensauslegung setzt, ist für ihn neben einer hohen Aktivität und Selektivität auch eine wirtschaftlich ausreichende Langzeit-Stabilität unerlässlich.

Die neuen Erkenntnisse auf Basis der erweiterten Analytik wurden in das kinetische Modell integriert. So war es möglich, die Konzentrationen der Hauptkomponenten im Reaktionsgemisch mit einem mathematischen Modell unter verschiedenen Bedingungen sehr gut zu reproduzieren. Mit Hilfe des mathematischen Modells konnte ein verbessertes Konzept für ein technisches Verfahren aufgezeigt werden.

## Abstract

The present work treats the reductive alkylation of isomaltulose with n-dodecylamine as basis for a technical process to produce detergents and surfactants from renewable resources. Previous studies showed that a suspension catalyst with 5 % (g/g) palladium on active carbon is most convincing for the hydrogenation step concerning turnover and product yield. The main obstacle for the realization of the procedure is the too fast deactivation of this catalyst by fouling of the catalyst surface due to products of parallel Maillard-reactions.

A batch autoclave was used to obtain basic information about the performance of further hydrogenation catalysts. An automated continuous hydrogenation apparatus enabled examinations about the catalyst stability as well as the direct determination of kinetic data. Compared to previous examinations, the method of analysis was enlarged in order to determine also the polar sugars and sugar alcohols quantitatively beside non-polar and amphiphilic components of the reaction mixture. With the extended method of analysis, it was possible to understand the complex reaction network as well as the process of catalyst deactivation during continuous operation essentially better.

The suitability of the system Pd/C was confirmed by a screening of selected catalyst. A Pd/C suspension catalyst with 1 % Pd (g/g) achieved a better selectivity and a higher Pd-specific activity in comparison to the reference system at the hydrogenation. With sufficient catalyst mass it moreover showed a satisfying stability and the highest potential for usage in a technical process on industrial scale.

Furthermore, the regeneration of the catalyst with different solvents was tested in order to remove the brown products from the catalyst surface in a separate stage (ex situ-regeneration), as well as keeping them in solution during the reaction (in situ-regeneration). By addition of cyclohexane to the solvent it was possible to keep the overall hydrogenation activity on a steady level. Due to the formation of two liquid phases in this case, however, the formation of the key product went back strongly to cost of the direct hydrogenation of the sugar to the by-product sugar alcohol. Consequently, the solution of the problem of deactivation by a regeneration process appears debatable.

By optimizing the catalyst mass for the standard catalyst with 5 % Pd/C, deactivation could be avoided practically completely. In a long time experiment (over 1000 h) a stationary catalyst activity on a high level was achieved. With the solution of the key problem of catalyst deactivation, a main goal on the way to a technical process could be achieved. Since the catalyst-performance is the basis for the entire engineering of a chemical process, besides a high activity and selectivity, also an economically sufficient stability is imperative for it.

The latest results on basis of the extended method of analysis were integrated into the kinetic model. This mathematical model could reproduce the concentrations of the main components in the reaction mixture very well under several reaction conditions. With help of this mathematical model, an improved concept for a technical process was developed.

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Chemische Technologie durchzuführen, für die ausgezeichnete Betreuung und für das entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. E. Gruber für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Dem Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft für die finanzielle Unterstützung des Projekts, sowie den beteiligten Mitarbeitern bei meinem Projektpartner, der Südzucker AG, für die vielfältige Unterstützung.

Ganz besonders Herrn Dipl.-Ing. Ragunathan Sanchayan für viele anregende Diskussionen und die gute Zusammenarbeit in diesem Projekt.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern des AK Vogel für die hervorragende Diskussions- und Arbeitsatmosphäre bedanken. Mein besonderer Dank gilt:

Meinen ehemaligen Labor- und Büro-Kolleginnen und -Kollegen Dr.-Ing. H. Becker, Dr.-Ing. A. Drochner, Dr.-Ing. V. Hücker, Dipl.-Ing. D. Klingler, Dr.-Ing. J. Ott, Dipl.-Ing. S. Philipp und Dipl.-Ing. H. Wiederhold für die gute Stimmung, die wertvollen Fachgespräche und das Ertragen meiner gelegentlichen „Ausraster“.

Herrn Dipl.-Ing. R. Fabian und Herrn J.S. Basuki, die durch Ihre Diplom- und Hauptvertiefungsarbeit zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die gute Zusammenarbeit sowie für die sehr zuverlässige und schnelle Durchführung zahlreicher Arbeiten.

Mein herzlicher Dank gilt auch meinen Freundinnen und Freunden, ganz besonders Jutta Trübenbach und Thomas Ludwig, für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen und für viele gute Gespräche.

Für ihre Liebe und Unterstützung, die mir mein Studium und diese Arbeit erst möglich gemacht haben, sowie für die Geduld und das Vertrauen möchte ich mich bei meiner Frau Bettina und bei meiner Familie besonders herzlich bedanken.

*für meine Eltern*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Reduktive Aminierung</b>	<b>9</b>
2.1.1	Allgemeiner Mechanismus der reduktiven Aminierung	9
2.1.1.1	Nucleophile Addition und Kondensation	9
2.1.1.2	Reduktion	12
2.1.1.3	Reaktionsführung	14
2.1.1.4	Sterische Effekte	16
2.1.2	Reduktive Aminierung von Isomaltulose	17
2.1.2.1	Nomenklatur bei der reduktiven Aminierung von Zuckern	17
2.1.2.2	Reduktive Aminierung von Zuckern	18
2.1.2.3	Nebenreaktionen bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose	22
2.1.3	Stofftransporteinflüsse auf die Kinetik der reduktiven Aminierung	42
<b>2.2</b>	<b>Hydrierkatalysatoren</b>	<b>44</b>
2.2.1	Allgemeines zu heterogenen Hydrierkatalysatoren	44
2.2.2	Heterogene Hydrierkatalysatoren	45
2.2.2.1	Skelettkatalysatoren	45
2.2.2.2	Trägerkatalysatoren	47
<b>2.3</b>	<b>Katalysatordeaktivierung und –regenerierung</b>	<b>48</b>
2.3.1	Katalysatorvergiftung	50
2.3.2	Katalysator-Fouling	51
2.3.3	Katalysatoralterung	52
<b>3</b>	<b>Motivation und Aufgabenstellung</b>	<b>54</b>
<b>3.1</b>	<b>Historie</b>	<b>54</b>
<b>3.2</b>	<b>Reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin</b>	<b>55</b>
3.2.1	Analytik	55
3.2.2	Reaktionsbedingungen	56
3.2.3	Bewertungskriterien	58

---

3.2.4 Reaktionsmechanismus	63
3.2.4.1 Mechanismus zur Bildung des Hauptprodukts	63
3.2.4.2 Kinetisches Modell	67
3.2.5 Hauptproblematik	69
3.2.6 Katalysator-Reihenuntersuchung	70
3.2.7 Regenerierungsversuche	72
<b>3.3 Aufgabenstellung</b>	<b>74</b>
<b>4 Experimenteller Teil</b>	<b>76</b>
<b>4.1 Versuchsanlagen</b>	<b>76</b>
4.1.1 Diskontinuierliche Hydrieranlage	76
4.1.2 Kontinuierliche Hydrieranlage	78
4.1.2.1 Hardware	78
4.1.2.2 Software	80
<b>4.2 Analytik</b>	<b>81</b>
4.2.1 Reversed-Phase-Hochleistungsflüssigchromatographie	82
4.2.1.1 Aufbau	82
4.2.1.2 Kalibrierung	84
4.2.1.3 Probenvorbereitung und Probenstabilität	84
4.2.2 Ionenaustauscher-Hochleistungsflüssigchromatographie	85
4.2.2.1 Aufbau	85
4.2.2.2 Charakterisierungsproblematik	87
4.2.2.3 Kalibrierung	90
4.2.2.4 Probenvorbereitung und Probenstabilität	90
<b>4.3 Reaktionsbedingungen</b>	<b>91</b>
4.3.1 Diskontinuierliche Hydrierapparatur	93
4.3.2 Kontinuierliche Hydrierapparatur	95
4.3.2.1 Standard-Bedingungen	95
4.3.2.2 Stressbedingungen	97
4.3.3 Bewertungskriterien	98
4.3.4 Katalysatora Auswahl	101
4.3.5 Lösungsmittelauswahl	102

---

<b>5 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>104</b>
<b>5.1 Standard-Reaktionsbedingungen</b>	<b>104</b>
5.1.1 Standard-Ansatz im Batch-Reaktor	104
5.1.2 Standard-Ansatz in der kontinuierlichen Anlage	109
5.1.2.1 Standard-Ansatz mit 100 h Laufzeit	110
5.1.2.2 Langzeit-Ansatz unter Standard-Bedingungen	117
5.1.3 Stresstest	122
5.1.4 Zusammenfassung der Bezugssysteme	127
<b>5.2 Strategien zur Verlängerung der Katalysator-Lebensdauer</b>	<b>129</b>
5.2.1 Katalysator-Untersuchungen	131
5.2.1.1 Voruntersuchungen im Batch-Reaktor	133
5.2.1.2 Katalysator-Variation in der kontinuierlichen Hydrieranlage	138
5.2.1.3 Variation des Pd-Gehalts	143
5.2.1.4 1 % Pd/ZrO <sub>2</sub> -Katalysator	155
5.2.2 Ex situ-Spülversuche	160
5.2.3 Modifizierung des Lösungsmittels	165
5.2.3.1 Voruntersuchungen im Batch-Reaktor	165
5.2.3.2 In situ-Spülversuche in der kontinuierlichen Hydrieranlage	169
5.2.4 Versuche mit Raney-Nickel	177
5.2.5 Langzeit-Versuch mit erhöhter Katalysator-Einwaage	180
<b>5.3 Mathematische Modellierung der reduktiven Aminierung</b>	<b>184</b>
5.3.1 Vorgehen bei der mathematischen Modellierung	184
5.3.1.1 Vereinfachtes Reaktionsschema	185
5.3.1.2 Mathematische Gleichungssysteme des Reaktionsschemas	189
5.3.1.3 Voruntersuchungen im Batch-Reaktor	191
5.3.1.4 Hydrierung von IMU in der kontinuierlichen Anlage	194
5.3.2 Berechnungen auf Basis des formalkinetischen Modells	198
5.3.2.1 Standard-Bedingungen im idealen kontinuierlichen Rührkessel	199
5.3.2.2 Standardbedingungen im diskontinuierlichen Rührkessel	202
5.3.2.3 Berechnung einer Rührkesselkaskade	204
5.3.2.4 Berücksichtigung der Katalysator-Desaktivierung im Modell	207

---

<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>212</b>
<b>7 Ausblick</b>	<b>216</b>
<b>8 Anhang</b>	<b>218</b>
8.1 Abkürzungen	218
8.2 Strukturen und Nomenklatur	219
8.3 Arbeitsvorschrift zur reduktiven Aminierung	221
8.3.1 Reduktive Aminierung im Batch-Reaktor	221
8.3.2 Reduktive Aminierung an der kontinuierlichen Anlage	222
8.3.2.1 Standard-Arbeitsvorschrift	222
8.3.2.2 Wechsel der Vorratsflaschen	223
8.3.2.3 Füllstandskontrolle	224
8.4 Hochleistungsflüssigchromatographie	227
8.4.1 Aufbau der RP-HPLC	228
8.4.2 Aufbau der Ionenaustauscher-HPLC	228
8.4.3 Eluenten	229
8.4.3.1 Eluent für die RP-HPLC	229
8.4.3.2 Eluent für die Ionenaustauscher-HPLC	229
8.4.4 Messfehler	230
8.4.5 Probenvorbereitung	230
8.5 Katalysatoren	231
8.6 Chemikalien und Hilfsstoffe	235
8.7 Geräteliste	236
8.8 Mathematica-Protokolle	236
8.8.1 Kontinuierlich betriebener idealer Rührkessel (stationär)	236
8.8.2 Diskontinuierlich betriebener idealer Rührkessel	239
8.8.3 Kontinuierlicher Rührkessel mit Katalysator-Desaktivierung	241
<b>9 Literatur</b>	<b>245</b>

## 1 Einleitung

Unter Nachwachsenden Rohstoffen versteht man „land- oder forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die einer Verwendung im Nichtnahrungsbereich zugeführt werden“ [1, 2]. Beispiele hierfür sind Holz, Pflanzenfasern, Öle und Fette, Cellulose, Stärke und Zucker.

Die Nutzung Nachwachsender Rohstoffe ist so alt wie die Menschheit selbst. Seit Beginn der Industrialisierung in der Mitte des 19. Jahrhunderts verschob sich die Rohstoffbasis in zunehmendem Maße in Richtung der fossilen Rohstoffe Kohle, Erdöl und Erdgas. Diese Rohstoffbasis ermöglichte die Entwicklung völlig neuer Produkte, ohne die eine Entwicklung der industrialisierten Länder auf das heutige Niveau nicht denkbar wäre. Hervorzuheben ist hierbei die gekoppelte Nutzung fossiler Rohstoffe als Energieträger in Industrie und Haushalten (>70 %), im Verkehr (16 %) sowie als Energie- und Rohstoffquelle für chemisch-industrielle Prozesse (10 %) [3], wodurch auch das Gefüge der Kosten für fossile Rohstoffe erheblich beeinflusst wird.

Der Begriff „Nachwachsende Rohstoffe“ wurde zur Zeit der Erdölkrise 1973 geprägt und die verstärkte Nutzung Nachwachsender Rohstoffe wird seitdem intensiv diskutiert [4, 5]. Mit der Verwendung Nachwachsender Rohstoffe verbindet man allgemein die Schonung der begrenzten Vorräte fossiler Rohstoffe, höhere Umweltverträglichkeit durch bessere biologische Abbaubarkeit sowie –vor allem in jüngerer Zeit- CO<sub>2</sub>-Neutralität. Angesichts der vielfältig regulierten und limitierten landwirtschaftlichen Nahrungsmittelproduktion innerhalb der EU stellt der Anbau Nachwachsender Rohstoffe auch eine Einkommens- und Arbeitsplatz-sichernde Alternative für den landwirtschaftlichen Sektor dar. Innerhalb der EU wird seit etwa 1980 die Stilllegung landwirtschaftlicher Flächen subventioniert, um eine Drosselung der Überproduktion zu erreichen. Aus diesem Grund ist es auch ein Ziel der EU-Agrarpolitik, die Verwendung landwirtschaftlicher Produkte außerhalb des Nahrungssektors zu forcieren [6].

Es soll jedoch auch erwähnt werden, dass die chemisch-industrielle Nutzung von potenziellen Nahrungsmitteln wie Öl, Stärke und Zucker ein Luxus ist, den sich lediglich Länder mit gesicherter Ernährungssituation und landwirtschaftlicher Überproduktion leisten können. Im Licht der Konkurrenzsituation zwischen profitabler landwirtschaftlicher Rohstoffproduktion (Baumwolle, Rohrzucker, Futtermais, Ölpflanzen) und nötiger Lebensmittelproduktion, insbesondere in Staaten mit Lebensmittelunterversorgung sowie angesichts zum Teil mangelnder Nachhaltigkeit in der Landwirtschaft wird die verstärkte Nutzung Nachwachsender Rohstoffe auch kritisch betrachtet.

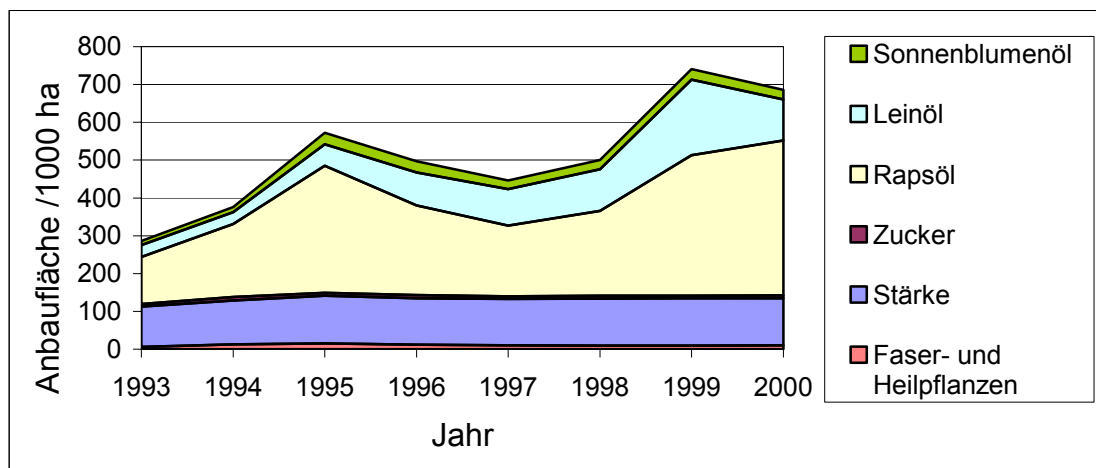


Abb. 1-1: Entwicklung der Anbaufläche für Nachwachsende Rohstoffe in Deutschland.

Abb. 1-1 zeigt die Entwicklung der Anbaufläche Nachwachsender Rohstoffe in neuerer Zeit. Im Jahr 2003 wurden in Deutschland auf einer Fläche von etwa 835 000 ha Nachwachsende Rohstoffe angebaut, was ca. 5 % der gesamten Ackerfläche entspricht [7, 8].

Der Einsatz organischer Rohstoffe in der deutschen chemischen Industrie beträgt zur Zeit etwa 19 Mio. t/a. Davon entfallen ca. 10 % auf Nachwachsende Rohstoffe, was immerhin fast 2 Mio. t/a ausmacht [9]. Der größte Teil hiervon sind mit 900 000 t/a Öle und Fette. Abb. 1-2 zeigt verschiedene Erzeugnisse und deren Menge (Datenquelle für das Wirtschaftsjahr 1998/1999).

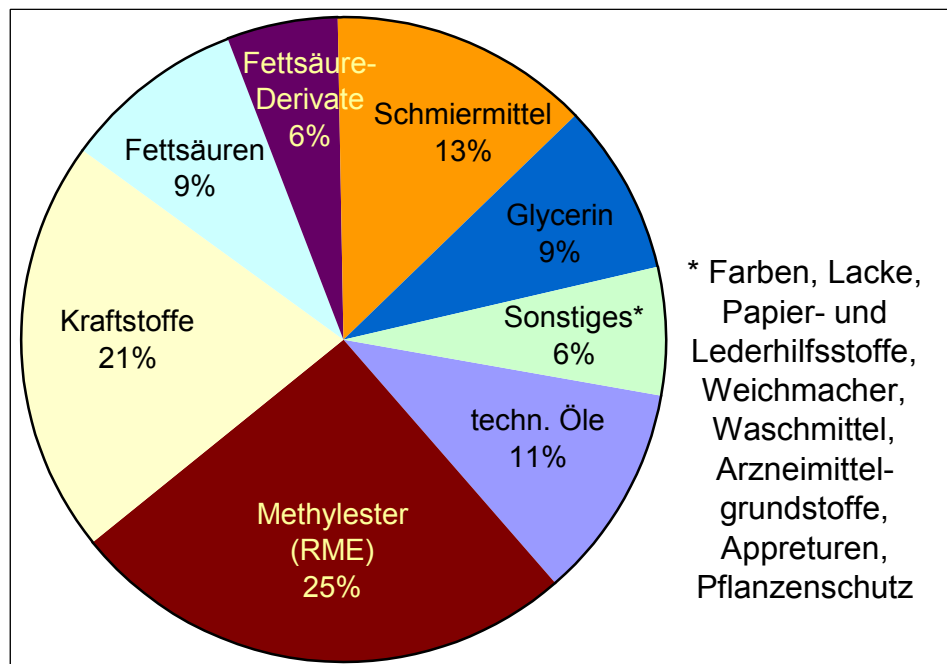


Abb. 1-2: Anwendungsfelder für Öle und Fette aus nachwachsenden Rohstoffen.

Es folgen die Polysaccharide Stärke (ca. 600 000 t/a) und Cellulose (ca. 300 000 t/a), die zur Herstellung von Papier, Klebstoffen, Emulgatoren, Verdickern, Folien, Cellulosenitrat und -acetat oder Carboxymethylcellulose verwendet werden. [9, 10, 11, 12]. Demgegenüber wird Zucker zur Zeit nur in einem Umfang von 50 000 t/a als Rohstoff in der chemischen Industrie, hauptsächlich als Nährmittel für biotechnologische Prozesse sowie zur Herstellung von Polyurethanen, eingesetzt [13].

Während sich Öle und Fette als nachwachsende Rohstoffe weitgehend etabliert haben, steht bei den Kohlenhydraten ein gewaltiges Rohstoffpotenzial einer sehr geringen Nutzung gegenüber. Von der weltweit produzierten Biomasse, die zu 95 % aus Kohlenhydraten besteht, nutzt der Mensch lediglich 3 %, zum größten Teil als Nahrung [14]. Mit dem Disaccharid Saccharose, das weltweit in einem Maßstab von >125 Mio. t/a in großer Reinheit produziert wird und damit die mengenmäßig meisterzeugte niedermolekulare organische Verbindung ist, steht ein unter diesen Aspekten sehr attraktiver nachwachsender Rohstoff zu einem moderaten Preis zur Verfügung.

Daher wurden während der letzten Jahre unterschiedliche technische Einsatzmöglichkeiten für Saccharose untersucht (Abb. 1-3) [15].

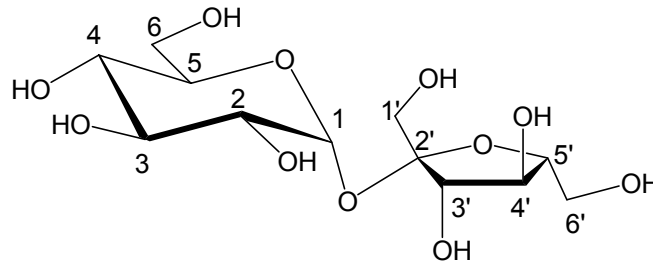


Abb. 1-3: Saccharose stellt mit einer weltweiten Produktion von etwa 125 Mio. t a<sup>-1</sup> die meistproduzierte niedermolekulare organische Verbindung dar.

Die Herstellung von chemischen Grundbausteinen wie beispielsweise Ethanol, das durch Dehydrierung in Ethylen umgewandelt werden kann, durch fermentativen Abbau ist aufgrund der direkten Konkurrenz zum billigeren Rohstoff Erdöl bzw. Naphtha nicht wirtschaftlich. Darüber hinaus bringt der fermentative Abbau folgende schwerwiegende Nachteile:

- Schlechte Kohlenstoffbilanz, da ein großer Teil des eingesetzten Zuckers in Biomasse und CO<sub>2</sub> umgewandelt wird
- Hohe Energieaufarbeitungskosten, da in verdünnten Lösungen gearbeitet werden muss
- Entsorgung von anfallender unerwünschter Biomasse und stofflichen Abfällen
- Entsorgung von Abwässern.

Etwas günstiger erscheint die Saccharose-Hydrierung, bei der unter optimierten Bedingungen bis zu 60 % 1,2-Propandiol (Propylenglykol) und 20 % 1,2 Ethandiol (Ethylenglykol) als chemische Zwischenprodukte erhalten werden können [13, 16, 17]. Insgesamt lässt sich jedoch sagen, dass Kohlenhydrate zur Zeit vor allem dann wirtschaftlich als nachwachsende Rohstoffe eingesetzt werden können, wenn sie nicht in Konkurrenz zum Rohstoff Erdöl treten, sondern unter Erhalt des Kohlenhydratgerüsts und der damit verbundenen Eigenschaften wie Hydrophilie, Nichttoxizität und biologische Abbaubarkeit in hochveredelte Produkte eingebracht werden [16, 17, 18].



Grundproblem bei der Nutzung von Kohlenhydraten als nachwachsende Rohstoffe ist die Überfunktionalisierung mit Hydroxylgruppen ähnlicher Reaktivität und damit einhergehend mangelnde Selektivität bei klassischen chemischen Reaktionen, was zu einem hohen Trennaufwand bei der Produktaufarbeitung führt. Im Fall der Saccharose kommt noch die Hydrolyselabilität der 1',2-glycosidischen Bindung hinzu, so dass Saccharose selbst als Rohstoff nur ein geringes technisches Anwendungspotenzial zukommt [13, 17, 18, 19].

Die Hydrolyse zu Invertzuckersirup als Ausgangsbasis zur Herstellung von Mannit und Sorbit ist die derzeit wichtigste Reaktion der Saccharose [20]. Die technische Anwendung und Veredlung von Zwischenprodukten, die leicht aus Saccharose herstellbar sind, erscheint daher zur Zeit als aussichtsreichster Weg, um Saccharose als nachwachsenden Rohstoff für die chemische Industrie nutzbar zu machen. Es ist auf diesem Gebiet jedoch noch umfangreiche Forschungsarbeit zu leisten.

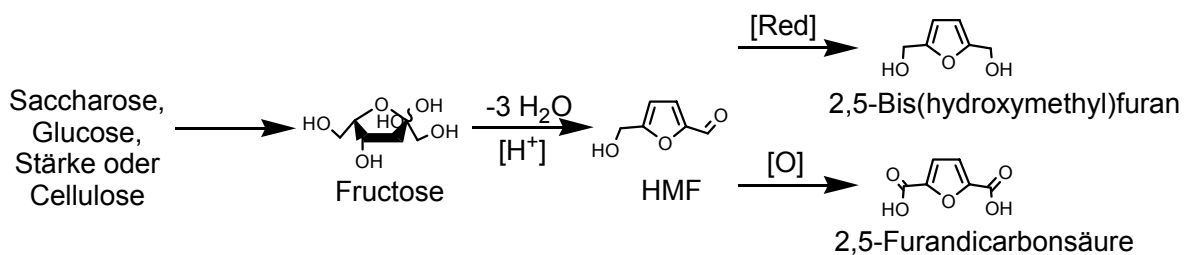


Abb. 1-4: Darstellung von Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Fructose und mögliche Folgeprodukte mit Anwendungspotenzial im Polymerbereich.

Ein Beispiel für ein derartiges Zwischenprodukt ist 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), das durch dreifache saure Dehydratisierung aus Fructose gewonnen werden kann, welche wiederum aus Saccharose, aber auch aus Polysacchariden wie Inulin, Stärke und Cellulose zugänglich ist (Abb. 1-4) [16, 21, 22].

Anwendungsmöglichkeiten für HMF, beziehungsweise für das oxidierte Folgeprodukt 2,5-Furandicarbonsäure liegen in der Herstellung von Polymeren, so z.B. von Polyestern mit steifem Kettenaufbau und Polyamiden, wofür bereits Patente existieren [17, 22, 23, 24]. Weiterhin wird die Verwendung von HMF im pharmazeutischen Bereich, als Rohstoff für Farben sowie zur Herstellung von Verbindungen im Bereich der Optoelektronik und Elektronik diskutiert und untersucht. Aufgrund seiner Reaktivität lässt sich HMF in eine Vielzahl von weiteren Derivaten (Heterocyclen, Carbonyladditionsprodukte, etc.) überführen, so dass diese Verbindung mittel- bis langfristig ein großes Anwendungspotenzial besitzt. Der umfangreicheren Verwendung von HMF, z. B. als Ersatz für Terephthalsäure, steht zur Zeit noch der hohe Preis und die geringe Verfügbarkeit entgegen [21]. Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist die selektive Funktionalisierung von Saccharose mit Hilfe biotechnologischer Verfahren. Als Beispiele seien hier die selektive Oxidation zur 3-Ketosaccharose, sowie die Transglucosidierungen zur Isomaltulose und Leucrose genannt (Abb. 1-5).

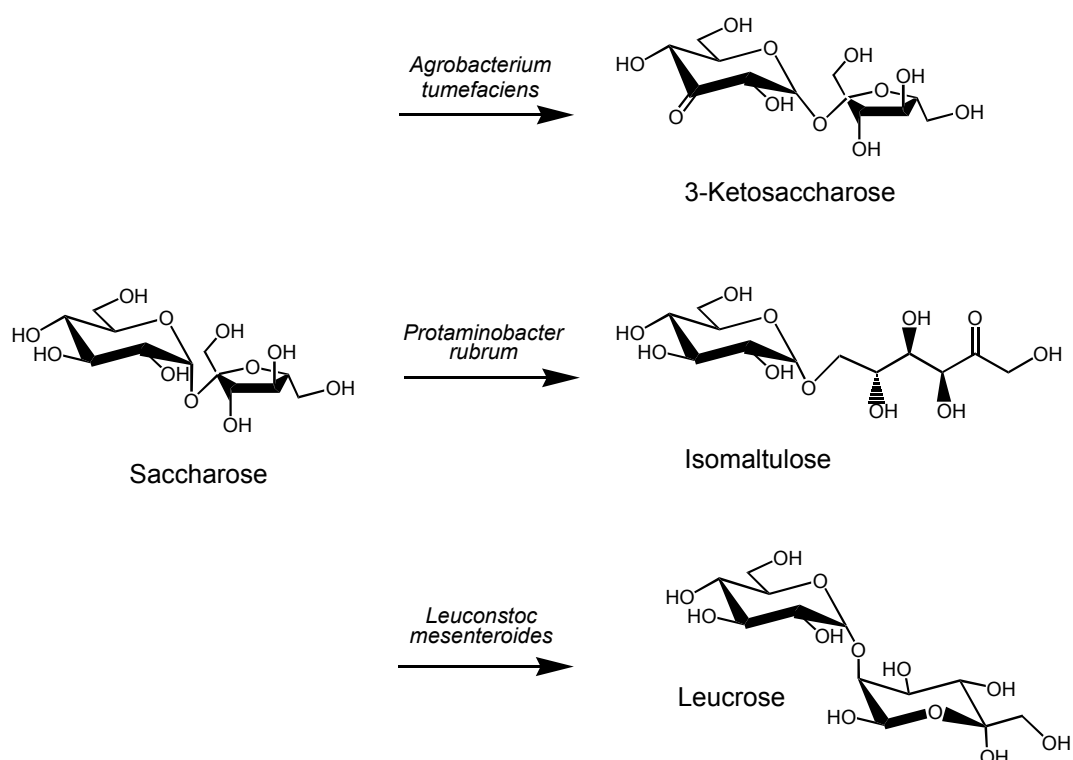


Abb. 1-5: Beispiele für die biochemische Umwandlung von Saccharose in monofunktionalisierte Disaccharide.

Im Jahr 1957 berichtete die Südzucker AG erstmals über die Isolierung des Bakteriums *Protaminobacter rubrum*, welches Saccharose in Isomaltulose oder Palatinose<sup>® 1</sup> (6-O-( $\alpha$ -D-glucopyranosil)-D-fructofuranose) umwandeln kann (Abb. 1-6) [25]. Nach Entwicklung eines Verfahrens unter Verwendung von immobilisiertem *Protaminobacter rubrum* wird Isomaltulose heute von der Südzucker AG in technischem Maßstab und in einem Umfang von etwa 60 000 t/a hergestellt [20, 26, 27, 28]. Hauptverwendungszweck für Isomaltulose ist die Herstellung des nicht-kariogenen, diabetischen, kalorienreduzierten Zuckeraustauschstoffes Isomalt oder Palatinit<sup>® 1</sup> durch katalytische Hydrierung.

Dabei wird mit Isomalt das Zuckeralkoholgemisch der Mannit- und Sorbit-Epimeren bezeichnet, das bei der Reduktion der Isomaltulose entsteht [Kunz, 1993].

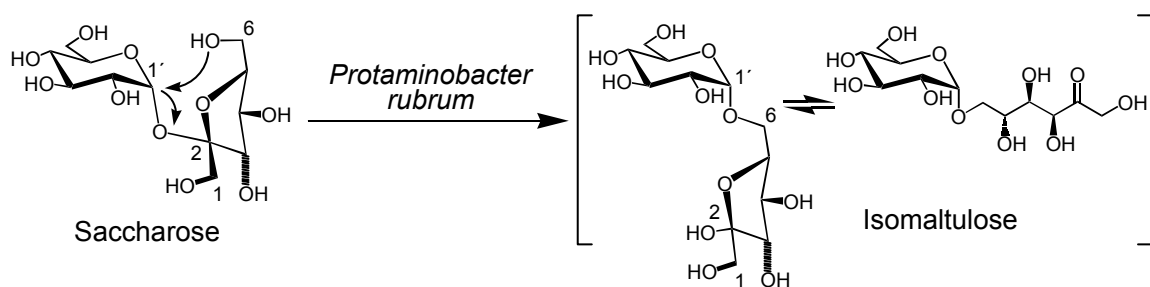


Abb. 1-6: Enzymatische Transglucosidierung von Saccharose zu Isomaltulose.

Bei der Transglucosidierung zur Isomaltulose entsteht aus dem nicht reduzierenden Zucker Saccharose ein reduzierendes Ketodisaccharid, das sich an der freien Carbonylgruppe selektiv funktionalisieren lässt. Zudem wird durch den Wechsel von der 1',2- zur 1',6-Verknüpfung die Hydrolysestabilität der glycosidischen Bindung stark erhöht [20, 25].

<sup>1</sup> Palatinose<sup>®</sup> und Palatinit<sup>®</sup> sind eingetragene Warenzeichen der Südzucker AG Mannheim/Ochsenfurt

Über die reduktive Aminierung lassen sich aus Isomaltulose die entsprechenden (N-Alkyl)-aminopolyole (i.e. (N-Alkyl)-isomaltamine) darstellen, wodurch Produkte mit einem technischen Anwendungspotenzial im Bereich der Tenside und amphiphilen Polymere entstehen (Abb. 1-7) [22]. Wird die reduktive Aminierung mit Fettaminen, wie z. B. n-Dodecylamin durchgeführt, entsteht ein Produktgemisch aus amphiphilen (n-Dodecyl)-aminopolyolen, die durch synergistische Effekte bessere oberflächenaktive Eigenschaften aufweisen als die Reinsubstanzen.

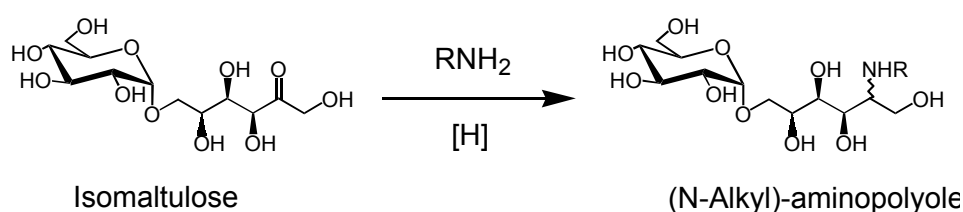


Abb. 1-7: Darstellung von Aminopolyolen durch reduktive Aminierung von Isomaltulose.

In ihren Tenseideigenschaften (kritische Micell-Konzentration, Oberflächenspannung) sind die Produktgemische kommerziell erhältlichen Kohlenhydrat-Tensiden, wie z. B. Alkylpolyglucosiden oder strukturell vergleichbaren Kohlenwasserstoff-Tensiden, wie z. B. Fettaminethoxylaten ebenbürtig, z. T. sogar überlegen [29].

Der Schlüssel zur industriellen Nutzung des aus Saccharose zugänglichen Zwischenprodukts Isomaltulose liegt nun in der Entwicklung eines technischen Verfahrens zur reduktiven Aminierung. Eine besondere Betonung liegt hierbei auf der Entwicklung von Katalysator und Gesamtverfahren mit Blick auf die Wirtschaftlichkeit.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Reduktive Aminierung

Die Bezeichnungen der Umsetzungen von Carbonylverbindungen mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen unter reduzierenden Bedingungen zu den entsprechenden primären, sekundären oder tertiären Aminen sind in der Literatur unterschiedlich [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]. Teilweise wird der Begriff reduktive Aminierung nur für die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Ammoniak verwendet und die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Aminen als reduktive Alkylierung bezeichnet; andere Literaturstellen sprechen allgemein von reduktiver Aminierung, reduktiver Alkylierung oder aminierender Hydrierung. Für die Umsetzung von Zuckern mit Ammoniak oder Aminen ist der Begriff „reduktive Aminierung“ etabliert, daher soll er auch in der vorliegenden Arbeit durchgängig verwendet werden.

#### 2.1.1 Allgemeiner Mechanismus der reduktiven Aminierung

Die reduktive Aminierung ist eine in Flüssigphase durchgeführte Reaktion, die sich gedanklich in zwei Schritte unterteilen lässt:

1. Nucleophile Addition des Amins am Carbonyl-Kohlenstoffatom und anschließende Kondensation.
2. Reduktion zum Endprodukt.

Im folgenden Abschnitt wird die allgemeine Vorgehensweise bei der reduktiven Aminierung beschrieben, während auf die reduktive Aminierung von Zuckern im Speziellen in Abschnitt 2.1.2 eingegangen wird.

##### 2.1.1.1 Nucleophile Addition und Kondensation

Die nucleophile Addition von Brönsted- oder Lewis-Basen am positiv polarisierten Kohlenstoffatom einer Carbonylverbindung erfolgt nach einem einheitlichen Reaktionsmechanismus.

Gemäß diesem Mechanismus addieren Ammoniak, primäre oder sekundäre Amine an Carbonylverbindungen unter Bildung eines Halbaminals oder Carbinolamins **(3)** (Schritt I, Abb. 2-1).

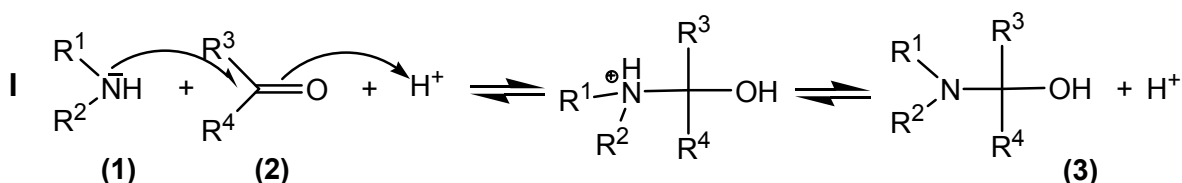


Abb. 2-1: Addition einer Stickstoffbase an eine Carbonylgruppe.

Der Additionsschritt I wird durch Brönsted-Säuren katalysiert, da diese die Polarisierung der Carbonylgruppe in Molekül **(2)** erhöhen. Es folgt der Kondensationsschritt. Hierbei wird aus der Hydroxylgruppe durch Protonierung eine gute Abgangsgruppe, so dass sich aus dem energiereichen Carbinolamin **(3)** nach der Wasserabspaltung ein Carbenium-Iminium-Ion **(4)** bildet (Schritt II, Abb. 2-2).

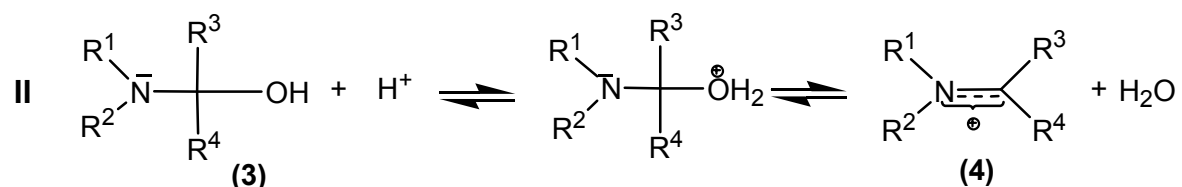


Abb. 2-2: Kondensationsschritt.

Aus dem Carbenium-Iminium-Ion **(4)** können abhängig von den Substituenten  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  durch Deprotonierung unterschiedliche Endprodukte **(5a-c)** entstehen (Schritt III, Abb. 2-3) [42, 43].

In Anlehnung an frühere Arbeiten soll die Reaktionsfolge aus den Schritten I bis III im Folgenden als Vorreaktion bezeichnet werden, entsprechend die Produkte **(5a-c)** als Vorreaktionsprodukte [44].

Die gebildeten Iminе werden mit Ausnahme der Oxime ( $R^1 = \text{OH}$ ) und Hydrazone ( $R^1 = \text{NHR}^5$ ) sehr leicht wieder zu den Ausgangsverbindungen hydrolysiert und können nur schlecht isoliert werden. Oxime und insbesondere Hydrazone mit  $R^5 = \text{Phenyl}$  sind häufig sehr stabil und wurden früher zur Isolierung und Charakterisierung der Ausgangs-Carbonylverbindung **(2)** genutzt, da sie in der Regel gut kristallisieren und über scharfe Schmelzpunkte verfügen.

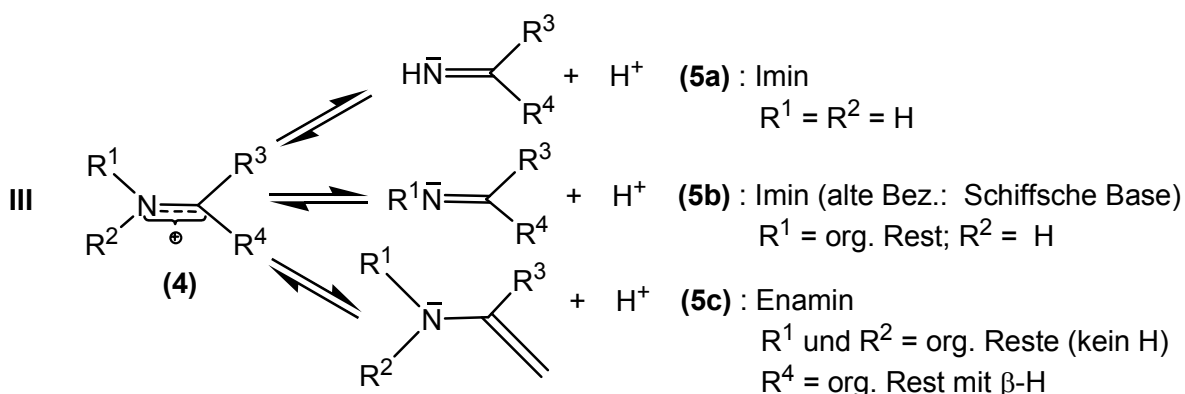


Abb. 2-3: Deprotonierung des Carbenium-Iminium-Ions.

Die Gesamtgeschwindigkeit der Vorreaktion kann sowohl durch Schritt I als auch durch Schritt II bestimmt werden, während Schritt III im allgemeinen schnell abläuft. Welcher Schritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt, wird durch die Reaktivität der Carbonylgruppe, die Nucleophilie des Amins und den eingestellten pH-Wert maßgeblich beeinflusst. Ist Komponente **(1)** ausreichend basisch, wie dies bei Ammoniak, primären und sekundären Aminen der Fall ist, verläuft die Addition an die Carbonylkomponente schnell (Schritt I) und der Kondensationsschritt II wird geschwindigkeitsbestimmend [43]. In diesem Fall wird die Reaktion durch Zugabe von Säuren beschleunigt, da die Protonierung der Hydroxylgruppe deren Abspaltung erleichtert. Allerdings nimmt mit zunehmender Säuremenge auch die Nucleophilie der Stickstoffkomponente ab. Die Geschwindigkeit der Additionsreaktion I kann dann durch Ammoniumsalz-Bildung so weit erniedrigt werden, dass diese langsamer als die Kondensation II und somit geschwindigkeitsbestimmend wird.

Die Anwesenheit eines sauren Katalysators ist für den Kondensationsschritt **II** vor allem dann nötig, wenn statt Stickstoffbasen schwächer nucleophile Edukte eingesetzt werden.

Es existiert für jedes Eduktpaar aus Amin- und Carbonylkomponente ein optimaler pH-Wert, bei dem die Gesamtgeschwindigkeit der Vorreaktion maximal ist, da einerseits die Wasserabspaltung durch die Säure ausreichend beschleunigt wird und andererseits die Konzentration an freiem Amin noch ausreichend groß ist. Dieser optimale pH-Wert liegt in der Regel in der Nähe des pKs-Wertes des Amins [43].

Weiterhin können auch sterische Einflüsse an der Carbonylfunktion oder am Nucleophil den Additionsschritt **I** hemmen, da hier aus der trigonal-ebenen Carbonylverbindung (**2**) das tetraedrische Halbaminal (**3**) entsteht, in dem die Substituenten näher aneinander rücken [38, 43]. Auch die Bildung der Kondensationsprodukte (**5a-c**) unterliegt sterischen Einflüssen (vgl. Abschnitt 2.1.1.4).

### 2.1.1.2 Reduktion

Die Reduktion der Imine (**5a-c**) zu den Produktaminen (**6a-c**) ist mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln durchführbar. Neben der am häufigsten verwendeten Kombination aus Wasserstoff und heterogenem Hydrierkatalysator (vgl. Abschnitt 2.1.2.2 und 2.2) können komplexe Metallhydride [45, 46], naszierender Wasserstoff [30], Ameisensäure (Leukart-Wallach-Reaktion) [47] oder homogene Hydrierkatalysatoren [48] eingesetzt werden, wobei letztere vor allem für enantioselektive Synthesen Bedeutung haben.

Da die Reduktion mit Wasserstoff und einem heterogenen Hydrierkatalysator Gegenstand der Untersuchungen ist, soll auch nur auf diese näher eingegangen werden.



In Abb. 2-4 sind der Reduktionsschritt und die je nach Vorreaktionsprodukt **(5a-c)** gebildeten Endprodukte **(6a-c)** dargestellt. Für die Reduktion der Vorreaktionsprodukte **(5a-c)** an Edelmetallkatalysatoren kann einerseits ein Mechanismus analog der Hydrierung von C=C-Doppelbindungen angenommen werden [49]. Dabei wird homolytisch gespaltener, an der Edelmetalloberfläche chemisorbierter atomarer Wasserstoff an die Doppelbindung des ebenfalls chemisorbierten Vorreaktionsproduktes addiert. Andererseits ist die Bildung des Endproduktes ausgehend vom Halbaminal **(3)** auch auf hydrogenolytischem Weg möglich [33, 50, 51]. Dies erscheint im vorliegenden Fall jedoch unwahrscheinlich, da zum einen das Halbaminal **(3)** ein energiereiches Zwischenprodukt ist, das zur Stabilisierung leicht Wasser abspaltet. Zum anderen sind für die Hydrogenolyse drastischere Bedingungen nötig, als bei der reduktiven Aminierung allgemein üblich [52]. Über den tatsächlichen Mechanismus, Adsorbate oder Intermediate liegen jedoch keine gesicherten Informationen vor.

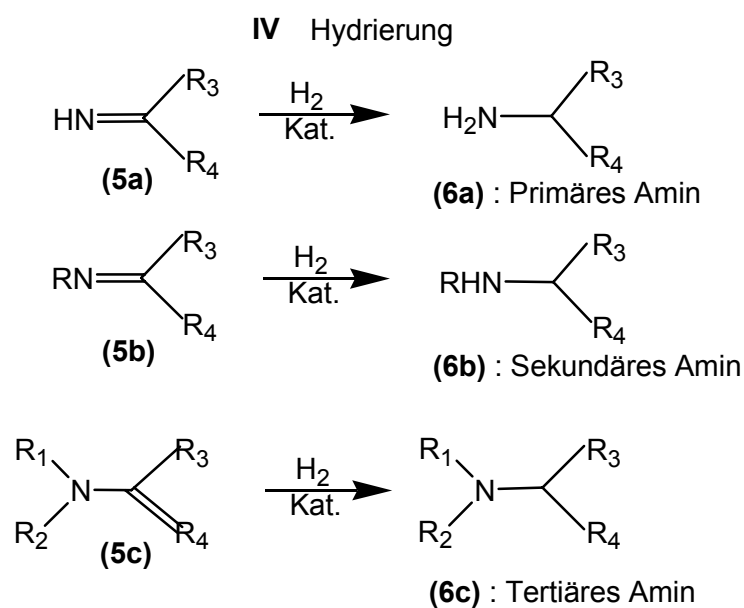


Abb. 2-4: Reduktionsschritt.

In jedem Fall wird im Reduktionsschritt die Doppelbindung des Vorreaktionsproduktes hydriert und man erhält je nach Ausgangsmaterial ein gesättigtes, primäres, sekundäres oder tertiäres Amin **(6a-c)** als Endprodukt [33, 34, 35, 38, 39].

Wie auch bei der Vorreaktion, können bei der Hydrierung sterische Effekte einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, da das Imin im Fall des erstgenannten Mechanismus sehr intensiv mit der Metalloberfläche in Wechselwirkung tritt [37].

### 2.1.1.3 Reaktionsführung

Aufgrund vielfältiger Nebenreaktionsmöglichkeiten können bei der reduktiven Aminierung leicht komplexe Produktgemische entstehen. Um dies zu vermeiden, wendet man abhängig vom System unterschiedliche Methoden der Reaktionsführung an [30, 31, 32, 33. 37].

Auch wenn der Mechanismus der Vorreaktion die Vermutung nahe legt, dass eine Reaktionsführung in wasserfreiem Medium von Vorteil sein sollte, um den Kondensationsschritt zu beschleunigen, läuft die Reaktion auch in wässrigen Medien glatt ab. In Fällen, bei denen in wässrigen Medien die Vorreaktion schlecht oder gar nicht abläuft, hilft oft die Verwendung eines sauren oder basischen Kondensationsreagenzes (Zinkchlorid, Salzsäure, Essigsäure bzw. Kaliumcarbonat, Guanidin, Triethylamin) oder das Arbeiten in wasserfreien Medien unter Anwesenheit eines Trocknungsmittels (Calciumoxid, Magnesiumsulfat).

Die wichtigste Nebenreaktion bei der reduktiven Aminierung ist die Mehrfach-Alkylierung, wobei bereits gebildetes Produktamin (**6a+b**) in Konkurrenz zum Eduktamin (**1**) tritt, mit der Carbonylverbindung (**2**) ein Vorreaktionsprodukt bildet und zu einem höher alkylierten Amin hydriert werden kann. Zur Vermeidung dieser Nebenreaktion wird das Eduktamin im Überschuss eingesetzt. Dies ist jedoch nicht immer erforderlich, da auch sterischen Effekte diese Nebenreaktion zurückdrängen können. Ist das Zielprodukt hingegen ein symmetrisches sekundäres oder tertiäres Amin, so setzt man die Carbonylkomponente im Überschuss ein, um diese Nebenreaktion zu begünstigen.

Für einen glatten Ablauf der reduktiven Aminierung ist es weiterhin wichtig, dass die Hydrierung der Vorreaktionsprodukte (**5a-c**) deutlich schneller verläuft als die Hydrierung der Carbonylkomponente (**2**) zum Alkohol. Daher wird die Addition und Kondensation oft separat vor der Hydrierung durchgeführt, um die Bildung der Vorreaktionsprodukte zu gewährleisten. Dies ist vor allem dann nötig, wenn die Vorreaktion aus sterischen Gründen vergleichsweise langsam abläuft. Dazu existieren auch Varianten, in denen das Vorreaktionsprodukt isoliert wird. Ist hierbei das gewünschte Produkt ein primäres Amin, setzt man statt Ammoniak häufig Hydrazin oder Hydroxylamin als Aminierungsmittel ein, da sich Hydrazone und Oxime in der Regel leicht isolieren lassen. Die Hydrogenolyse der N-N- bzw. N-O-Bindung verläuft unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung problemlos.

Die Vorreaktion wird häufig in der Kälte (5-10 °C) durchgeführt, um Aldolreaktion und Polymerisation der Carbonylkomponente zu verhindern, welches weitere Nebenreaktionen sind, die vor allem bei der reduktiven Aminierung von Aldehyden mit Ammoniak und primären Aminen ein Problem darstellen. Bei Ketonen treten diese Nebenreaktionen aus sterischen Gründen kaum auf. Ist die Vorreaktion ausreichend schnell, kann man auf ihre separate Durchführung verzichten und die (gelöste) Carbonylkomponente kontinuierlich zu einer Mischung aus Amin, Katalysator und Lösungsmittel unter Wasserstoffatmosphäre und Reaktionsbedingungen zugeben, um so Nebenreaktionen zu vermeiden.

Eine weitere Selektivitätssteigerung lässt sich durch eine größere Katalysatormenge erzielen, da Nebenreaktionen wie Aldolreaktion und Polymerisation durch den Katalysator nicht beschleunigt werden. Für die reduktive Aminierung wird daher häufig ein vergleichsweise großes Verhältnis Katalysator/Substrat gewählt.

## 2.1.1.4 Sterische Effekte

Bei der heterogen-katalysierten reduktiven Aminierung können sterische Effekte, insbesondere bei der Umsetzung von Ketonen, eine große Rolle spielen. Diese Effekte haben nicht nur Einfluss auf den Additionsschritt (vgl. Abschnitt 2.1.1.1) sondern vielmehr auch auf den heterogen-katalysierten Reduktionsschritt. Sie beeinflussen die Hydriergeschwindigkeit und damit oftmals auch die Selektivität einer reduktiven Aminierung. Abb. 2-5 zeigt drei Beispiele, bei denen sterische Einflüsse nachgewiesen wurden [37].

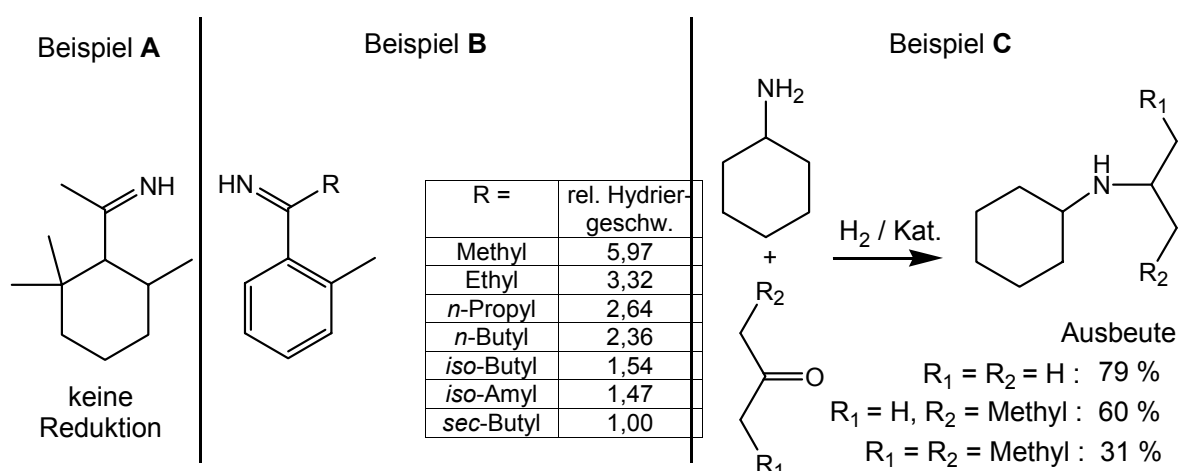


Abb. 2-5: Sterische Effekte bei der reduktiven Aminierung.

Im Falle des Imins in Beispiel **A** konnte gezeigt werden, dass die C=N-Bindung aus sterischen Gründen nicht in Kontakt mit der Katalysatoroberfläche treten kann, so dass die Reduktion nicht möglich ist. Auch beim Imin in Beispiel **B**, das zuvor als Imin isoliert wurde, wird der Reduktionsschritt am Katalysator und nicht der Additionsschritt durch die unterschiedlichen Substituenten verlangsamt. Die reduktive Aminierung unterschiedlicher Ketone in Beispiel **C** zeigt ebenfalls den sterischen Einfluss auf die Reaktion. Die unterschiedlichen Ausbeuten können hier aber nicht nur auf unterschiedliche Hydriergeschwindigkeiten der Vorreaktionsprodukte zurückgeführt werden, sondern auch auf die Bildungsgeschwindigkeit der Vorreaktionsprodukte aus den unterschiedlichen Ketonen.

Die Durchführbarkeit der reduktiven Aminierung hängt oftmals davon ab wie leicht das Vorreaktionsprodukt gebildet werden kann. Da Aldehyde sterisch weniger gehindert sind als Ketone, reagieren sie bei reduktiven Aminierungen meist deutlich schneller. Dies zeigt sich zum Beispiel bei der reduktiven Aminierung von Ketoaldehyden mit primären Aminen, die ausschließlich zu Aminoketonen führt.

## 2.1.2 Reduktive Aminierung von Isomaltulose

### 2.1.2.1 Nomenklatur bei der reduktiven Aminierung von Zuckern

Bei der Verwendung von Zuckern als Carbonylkomponente für die reduktive Aminierung gelangt man zu den entsprechenden Aminopolyolen. Mit Ammoniak, Hydrazin oder Hydroxylamin als Aminierungsmittel entstehen aus Monosacchariden Monoamino-monodesoxy-alditole und aus Disacchariden Monoamino-monodesoxy-glycosylalditole als Primärprodukte. Bei Verwendung von primären Aminen als Aminierungsmittel entstehen die entsprechenden N-Alkyl-alditole. Ketosen wie z. B. Isomaltulose reagieren hierbei wie unsymmetrisch substituierte Ketone und bilden ein neues Chiralitätszentrum. Daher sollten bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose zwei isomere Primärprodukte entstehen. So führt die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit einem primären Amin zu den entsprechenden Primärprodukten 2-N-n-Alkylamino-2-desoxy-6-O-( $\alpha$ -D-glucopyranosil)-D-mannit und –sorbit. Aufgrund der langen systematischen Namen erfolgt an dieser Stelle die Einführung von Kurznamen für die Produkte der reduktiven Aminierung von Zuckern.

Die Nomenklatur der Kurznamen folgt hierbei früheren Arbeiten [28, 29, 44, 53, 54, 55, 56] und wird gemäß den Beispielen in Tab. 2-1 vom Namen der reduzierten Saccharide abgeleitet. Die Nummer am Ende des Kurznamens bezeichnet die Position des aminierten C-Atoms im entsprechenden Glycosylrest.

Dementsprechend erhält das vorliegende Hauptproduktgemisch den Kurznamen (N-Alkyl)-isomaltamin-2 bzw. Isomaltamin-2, worin die beiden entstehenden Stereoisomere zusammengefasst sind. Im Anhang sind häufig verwendete Abkürzungen für Edukte und Produkte aufgeführt.

Tab. 2-1: Ableitung der Kurznamen der Reaktionsprodukte.

Saccharid	red. Saccharid	Aminierungsprodukt <sup>1</sup>	aminiertes C-Atom
Glucose	Glucit	Glucamin-1	1
Isomaltulose	Isomalt(it)	Isomaltamin-2	2
Isomaltose	Isomalt(it)	Isomaltamin-1	1
Maltose	Maltit	Maltamin-1	1
Lactose	Lactit	Lactamin-1	1

<sup>1</sup> Ist das Aminierungsmittel ein primäres Amin, so erhält der Kurzname den Präfix (N-Alkyl).

### 2.1.2.2 Reduktive Aminierung von Zuckern

Die reduktive Aminierung von reduzierenden Zuckern wird relativ selten durchgeführt, da die vielfältigen Nebenreaktionsmöglichkeiten häufig zu komplexen Produktgemischen führen [57]. Die Synthese von Glucamin-1 erfolgte erstmals 1901 durch Reduktion von Glucoseoxim mit Natriumamalgam [58, 59, 60]. Seit 1935 existieren weitere Arbeiten und Patente zur reduktiven Aminierung von Monosacchariden (z. B. Glucose, Fructose, Galactose), mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen als Aminierungsmitteln und unter Verwendung von Edelmetall-Heterogenkatalysatoren für den Reduktionsschritt.

Als Hauptproblem wird hierbei stets das Auftreten komplexer, schwer aufzuarbeitender Produktgemische genannt, was zu geringen Produktausbeuten führt [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68]. Für die Synthese einfacher Glycamine konnte dieses Problem mit dem Einsatz von Hydrazin als Aminierungsmittel gelöst werden [69].

Amphiphile N-Alkyl-glycamine mit für den Tensidbereich interessanten Alkylkettenlängen von C<sub>10</sub> bis C<sub>18</sub> sind zwar prinzipiell durch reduktive Aminierung zugänglich, jedoch ist die Hydrophilie der Monosaccharideinheit für Anwendungen im Detergentienbereich nicht ausreichend. Bessere Wasserlöslichkeit der Produkte erzielt man bei Verwendung von Disacchariden, die als Tensidkopfguppen einen höheren Hydrophilisierungseffekt ausüben als Monosaccharide. Vor diesem Hintergrund ist die reduktive Aminierung von Isomaltulose von besonderem anwendungstechnischen Interesse.

Während die reduktive Aminierung von Monosacchariden seit Beginn des 20. Jahrhunderts untersucht wird, ist die reduktive Aminierung von Disacchariden erst seit etwa 1979 Gegenstand intensiver Untersuchungen [28, 29, 44, 53, 54, 55, 56, 70, 71, 72, 73]. Der Reaktionsverlauf bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose folgt dem in Abschnitt 2.1.1 dargestellten Mechanismus (Abb. 2-6).

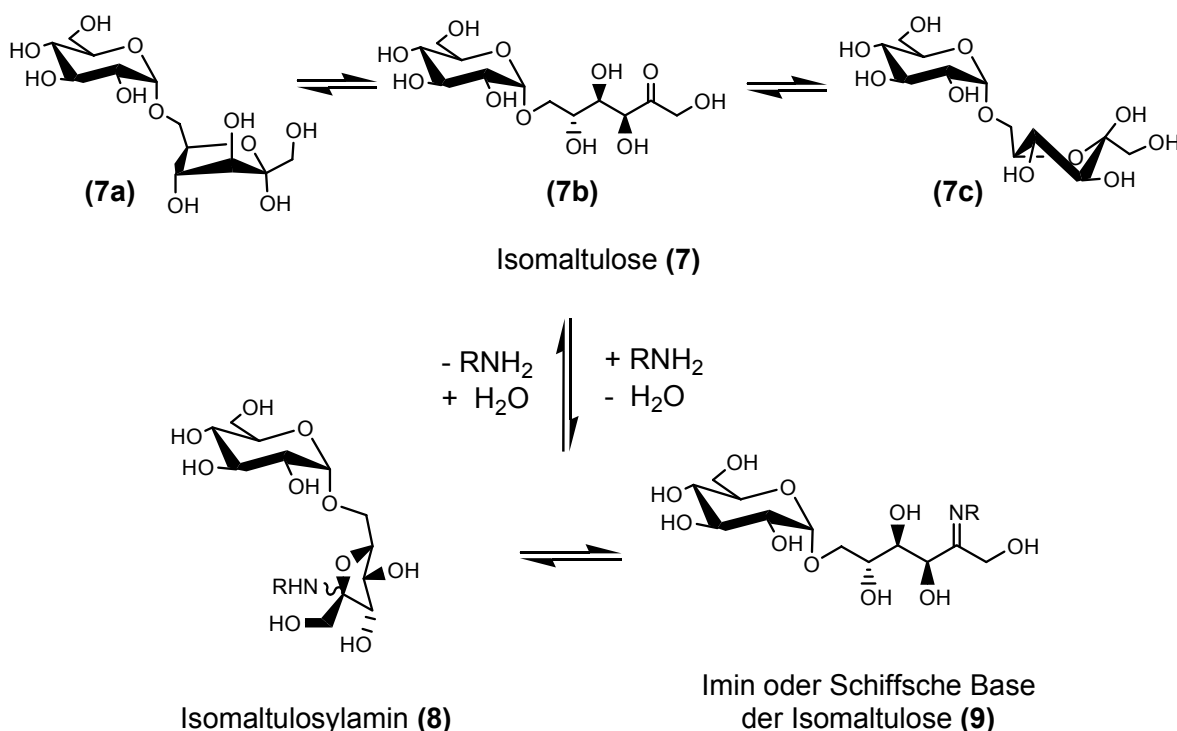


Abb. 2-6: Addition und Kondensation von Ammoniak oder einem primären Amin an Isomaltulose unter Bildung des Oslamins bzw. der Schiff'schen Base oder des Imins.

Allerdings sind bei der Vorreaktion die Gleichgewichte zwischen offenkettigen Carbonylformen und cyclischen Halbacetalformen der Isomaltulose (**7**) und des Reaktionsproduktes zu berücksichtigen. Für Isomaltulose liegen diese in wässrigen Medien auf der Seite der cyclischen Halbacetalformen (**7a+c**), während die Carbonylform (**7b**) in Wasser im Gleichgewicht nicht nachgewiesen werden kann [74].

Im Kondensationsprodukt liegt das cyclische Glycosylamin (**8**) im Gleichgewicht mit der offenkettigen Form (Imin bzw. Schiff'sche Base) (**9**) vor, wobei das Gleichgewicht hier ebenfalls auf der Seite des cyclischen Osylamins (**8**) liegt [75]. In Anlehnung an frühere Arbeiten sollen die Produkte der Vorreaktion im Folgenden als Osylamine bezeichnet werden und die Vorreaktion dementsprechend als Osylaminreaktion [29, 44, 53, 56].

Ob die nucleophile Addition ausschließlich über die offenkettige Form der Isomaltulose (**7b**) laufen kann, ist noch nicht gesichert. Es wird ein alternativer Mechanismus diskutiert, wonach die Stickstoffbase am anomeren C-Atom der Halbacetalform nucleophil angreift [76, 77]. Gegen diesen Mechanismus spricht jedoch die Tatsache, dass dem Additionsschritt die Protonierung der Hydroxylgruppe am anomeren C-Atom und die Wasserabspaltung vorausgehen muss, die Osylaminreaktion jedoch auch ohne Säurezusatz glatt abläuft [78].

Die Geschwindigkeit der Osylaminreaktion ist entscheidend von der Nucleophilie des Aminierungsmittels abhängig. So wurden bei der Umsetzung von Isomaltulose mit Ammoniak nach einer Osylaminreaktionsdauer von 17 h erst 75 % Osylamin gebildet, während mit n-Butylamin als Aminierungsmittel bereits nach 15 min Osylaminreaktionszeit die Bildung von n-Butyl-isomaltulosylamin-2 abgeschlossen war [29]. Um die Osylaminreaktion zu beschleunigen und das Gleichgewicht auf die Seite der Osylamine zu verlagern, muss bei Verwendung von Ammoniak oder Hydrazin ein hoher Überschuss des Aminierungsmittels eingesetzt werden. Bei Verwendung von n-Alkylaminen kann der Aminüberschuss aufgrund ihrer höheren Nucleophilie etwas reduziert werden.



Bereits in Abschnitt 2.1.1.2 wurde der heterogen katalysierte Reduktionsschritt vorgestellt und die Frage diskutiert, welches der Vorreaktionsprodukte reduziert wird. Im Falle der reduktiven Aminierung ist diese Problematik noch ausgeprägter, da neben der Halbaminal-Zwischenstufe und dem Imin (**9**) nun auch das Osylamin (**8**) berücksichtigt werden muss. Untersuchungen zum Mechanismus der reduktiven Aminierung von Isomaltulose lassen den Reduktionsschritt zumeist ausgeklammert.

Angesichts der Anzahl der Nebenreaktionen und der komplexen Vorgänge bei heterogen katalysierten Flüssigphasen-Prozessen sind mechanistische und kinetische Untersuchungen nur mit außerordentlich hohem Aufwand durchzuführen [29, 44, 53, 56]. Es existieren jedoch kinetische und mechanistische Untersuchungen zur Reduktion von Zuckern zu Zuckeralkoholen.

Nach Vollhard erfolgt die Reduktion von Monosacchariden mit Natriumborhydrid aus der offenkettigen Form [79]. Die Ergebnisse bei der Reduktion von Glucose und Fructose an Kupferkatalysatoren zeigen, dass die Reduktion von den cyclischen Halbacetalen ausgeht. Furanoide Zucker werden dabei schneller reduziert als pyranoide [80]. In diesem Kontext ist anzumerken, dass bei Zuckern im allgemeinen die pyranoide Form stabiler gegenüber der Ringöffnung ist als die furanoide Form [13, 81].

Zusammen mit Untersuchungen, bei denen die Reduktionsgeschwindigkeit mit der pH-abhängigen Ringöffnungsgeschwindigkeit korreliert werden konnte, deutet dies auf eine Hydrierung der offenkettigen Form hin [82]. Da für die Osylaminreaktion und die anschließende Reduktion zum Isomaltamin-2 (**10a+b**) (Abb. 2-7) noch nicht geklärt ist, welche der tautomeren Formen die reagierenden Spezies darstellen, soll im Folgenden zur besseren Übersicht weitgehend auf die Darstellung der cyclischen Formen verzichtet werden.

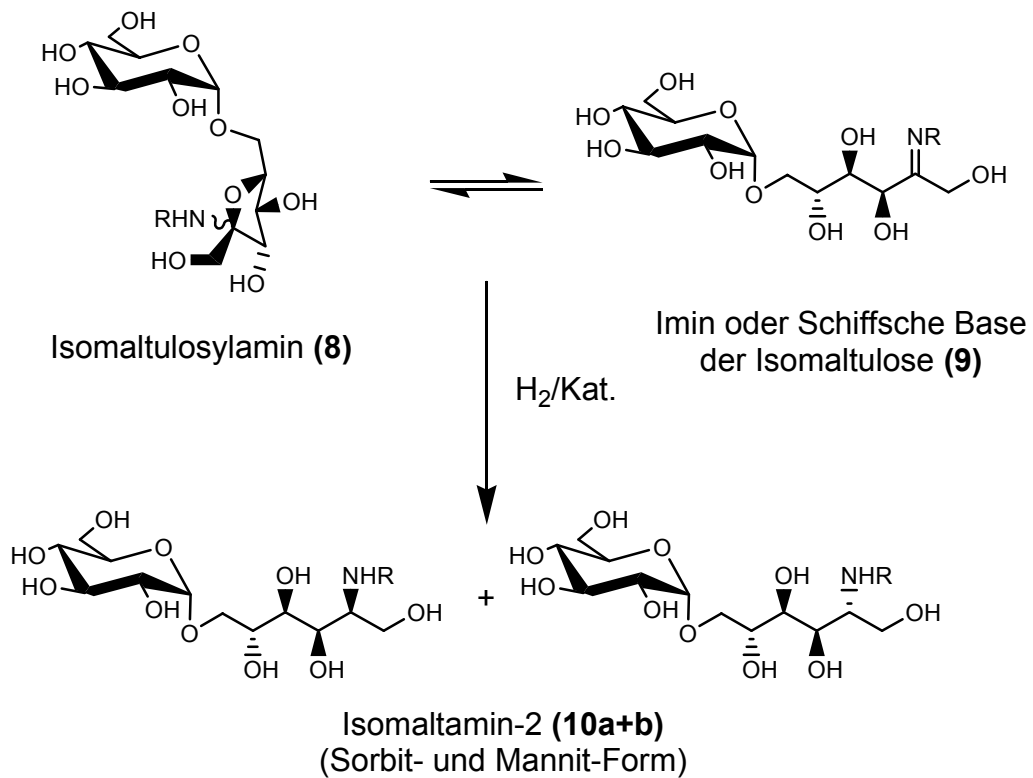


Abb. 2-7: Reduktionsschritt bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose zum Isomaltamin.

### 2.1.2.3 Nebenreaktionen bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose

Sowohl unter den Bedingungen der Osylaminreaktion (25 °C) als auch unter Reduktionsbedingungen (50 °C, 150 bar) kann es bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose zu einer Vielzahl von Nebenreaktionen kommen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die folgenden Nebenreaktionen eingehend diskutiert werden:

- (1) Reaktionen über Endiolat-Zwischenstufen
- (2) Umlagerung nach Heyns und Amadori
- (3) Bildung sekundärer und tertiärer Amine
- (4) Bildung nicht aminierter Produkte
- (5) Maillard-Reaktion.

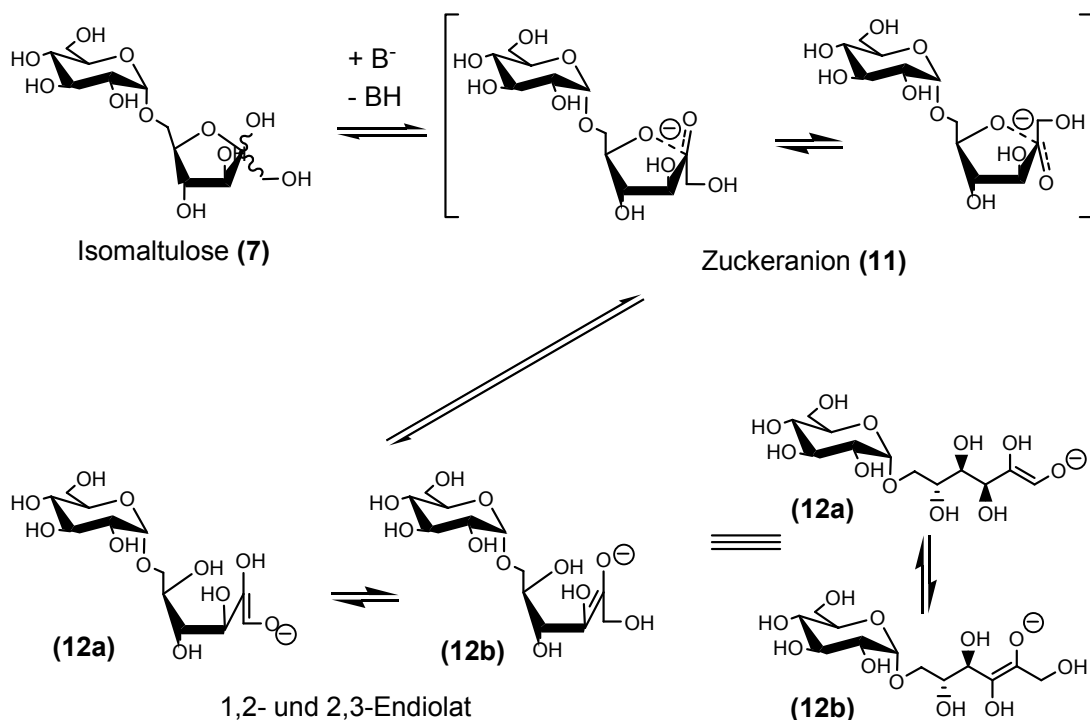
**(1) Reaktionen über Endiolat-Zwischenstufen**

Abb. 2-8: Bildung der Endiolat-Zwischenstufe.

Reduzierende Zucker wie Isomaltulose (**7**) können als schwache Säuren in basischen Medien Zuckeranionen (**11**) bilden, die wiederum über intramolekulare Protonenverschiebung mit Endiolat-Anionen (**12a+b**) im Gleichgewicht stehen (Abb. 2-8).

Es sollen im Folgenden die wichtigsten Nebenreaktionen über Endiolat-Intermediate diskutiert werden [83, 84, 85, 86, 87, 88]. Unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung von Isomaltulose treten vor allem folgende Reaktionen auf:

- (a) *Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung*
- (b) *Retro-Aldol-Spaltung*
- (c)  *$\beta$ -Eliminierung*
- (d) *Weitere Reaktionen.*

Nach de Bruijn ist die Summe der Geschwindigkeitskonstanten dieser drei Reaktionen etwa um vier Zehnerpotenzen größer als die Bildung der Endiolate (**12a+b**), womit die Endiolatbildung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt anzusehen ist [86].

(a) *Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung*

Bei der Umlagerung nach Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LdBvE) kommt es zur Isomerisierung der Isomaltulose (**7**). Die Reaktion verläuft über die oben erwähnte Endiolat-Zwischenstufe (**12a**) zu Isomeren, die das gleiche Endiolat bilden, dies ist im Falle der Isomaltulose z. B. die Isomaltose (**13a+b**) (Abb. 2-9). Die LdBvE-Umlagerung verläuft kinetisch kontrolliert reversibel ab, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen Edukt und Isomerisierungsprodukten einstellt. Die Reaktion unterliegt der allgemeinen Säure-Base-Katalyse, doch stellen Basen, insbesondere Hydroxid-Ionen die effektivsten Katalysatoren dar.

Unter den Bedingungen der Osylaminreaktion von Isomaltulose mit n-Butylamin oder n-Dodecylamin wird die LdBvE-Umlagerung nicht beobachtet; sie tritt jedoch während der Reduktion ein, was aus der Tatsache ersichtlich wird, dass bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose generell auch (Alkyl)-Isomaltamine-1 entstehen.

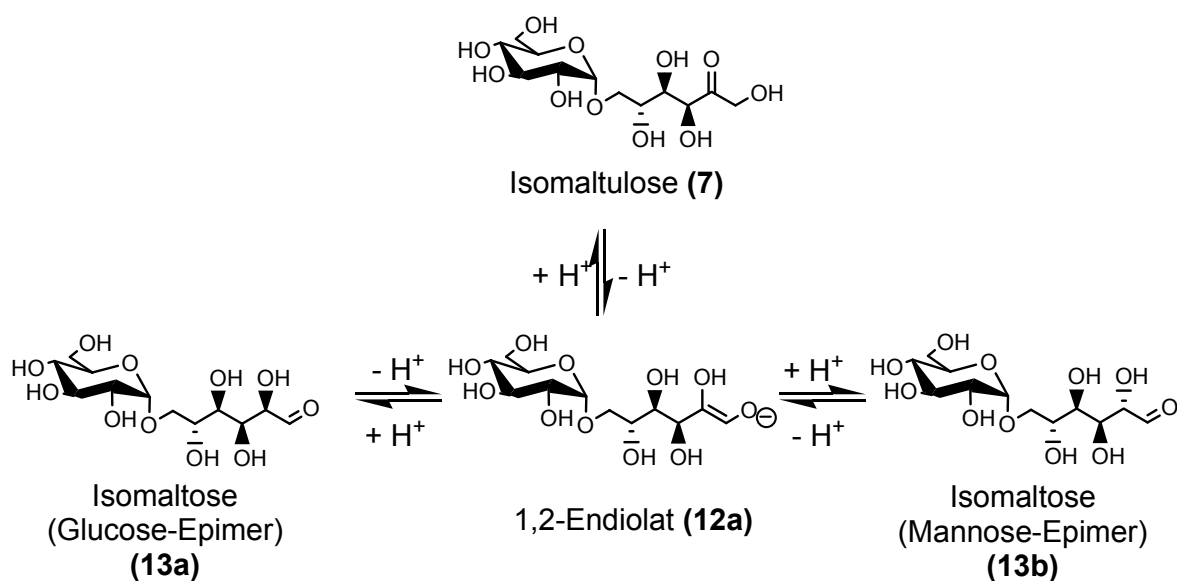


Abb. 2-9: Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LdBvE)-Umlagerung von Isomaltulose.

Während bei der Verwendung von Ammoniak und Hydrazin das Isomaltamin-2 mit 72-95 % Ausbeute Primärprodukt ist, entsteht beim Einsatz von n-Dodecylamin als Aminierungsmittel zunächst das N-n-Dodecylisomaltosylamin-1 (**14**) bzw. das Imin (**15**) und nach der Hydrierung schließlich N-n-Dodecylisomaltamin-1 (**16a+b**) als Hauptprodukt (Abb. 2-10).

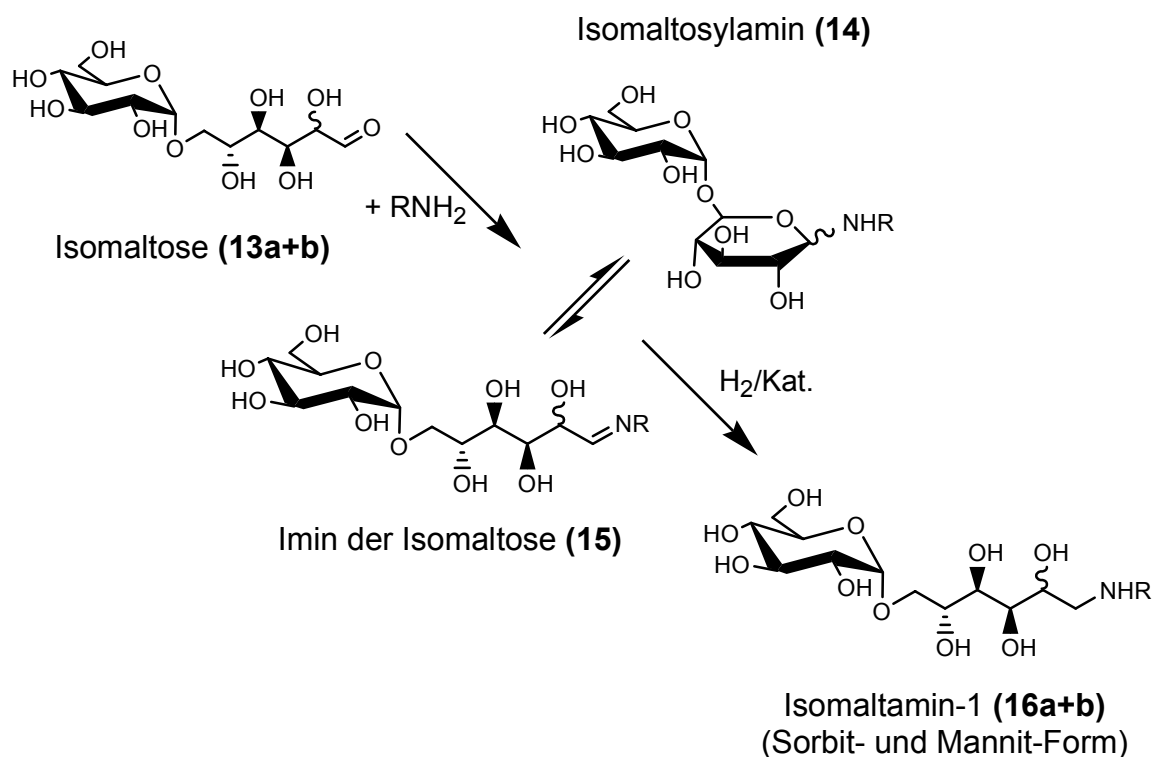


Abb. 2-10: Bildung des Hauptprodukts N-n-Dodecylisomaltamin-1 bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose.

In Bezug auf das Forschungsziel stellt dies jedoch kein Problem dar, da N-n-Dodecylisomaltamin-1 (**16**) ebenfalls über hervorragende Tenseideigenschaften verfügt. Wie in Abschnitt 3.2.4 noch detaillierter erläutert wird, ist hier die LdBaVE-Umlagerung sogar erwünscht, da das Isomaltulosylamin-1 deutlich schneller hydriert wird als das Isomaltulosylamin-2. [29, 44, 53, 56]. Weiterhin kann die Doppelbindung des 1,2-Endiolats (**12a**) die Kohlenstoffkette in gewissem Umfang durchwandern, wobei sich 2,3-, 3,4-Endiolate usw. bilden.

Dies erklärt z. B. die Bildung von N-n-Butyl-isomaltamin-3, das bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Butylamin im Produktgemisch nachgewiesen werden konnte [54].

Zur Vermeidung der LdBaVE-Umlagerung muss vor allem die Konzentration der Hydroxid-Ionen gering gehalten werden. Für gezielte Epimerisierungen und Isomerisierungen von Sacchariden über die LdBaVE-Umlagerung werden häufig basische Katalysatoren wie Pyridin, Calciumcarbonat oder -hydroxid eingesetzt [85]. Weiterhin finden Natrium- und Kaliumaluminat, Molybdänsäure sowie basische Anionenaustauscher als Katalysatoren Verwendung.

### (b) Retro-Aldol-Spaltung

Die Retro-Aldol-Spaltung stellt die Umkehrreaktion der Aldol-Kondensation und zusammen mit der  $\beta$ -Eliminierung eine typische Reaktion des alkalischen Zuckerabbaus dar.

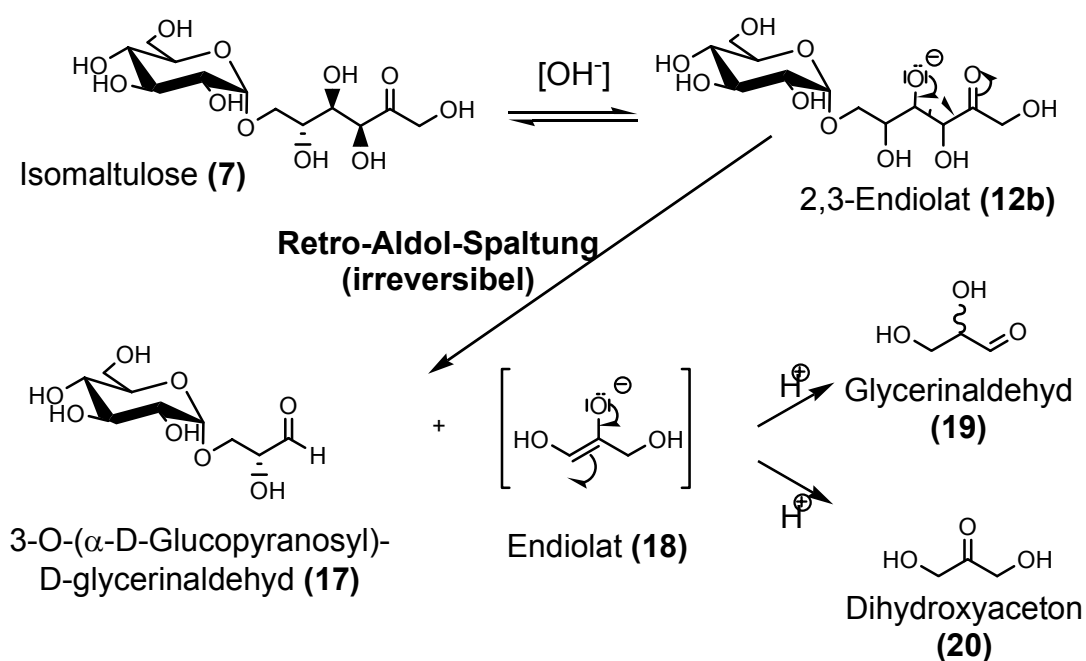


Abb. 2-11: Retro-Aldol-Spaltung der Isomaltulose.

Durch irreversible Spaltung der Kohlenstoffkette entsteht so aus Isomaltulose (**7**) über das Endiolat-Intermediat (**12b**) 3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glycerinaldehyd (**17**) sowie die Triosen Glycerinaldehyd (**19**) und Dihydroxyaceton (**20**) (Abb. 2-11).

(c)  *$\beta$ -Eliminierung und Glycosidspaltung*

Aus dem 1,2-Endiolat (**12a**) der Isomaltulose (**7**) kann sich über  $\beta$ -Eliminierung intermediär ein Enol-Aldehyd (**21**) bilden, der sich über Keto-Enol-Tautomerie in die entsprechende Dicarbonylverbindung (**22**) umwandelt (Abb. 2-12).

Unter dem Einfluss von Alkali disproportioniert die Dicarbonylverbindung (**22**) gemäß einer intramolekularen Cannizzaro-Reaktion irreversibel zur Metasaccharinsäure (**23**) der Isomaltulose. Carbonsäuren wie Saccharinsäure, Metasaccharinsäure und Isosaccharinsäure stellen die eigentlichen stabilen Endprodukte des alkalischen Zuckerabbaus dar, konnten bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose im Produktgemisch bis jetzt jedoch nicht nachgewiesen werden [44, 56].

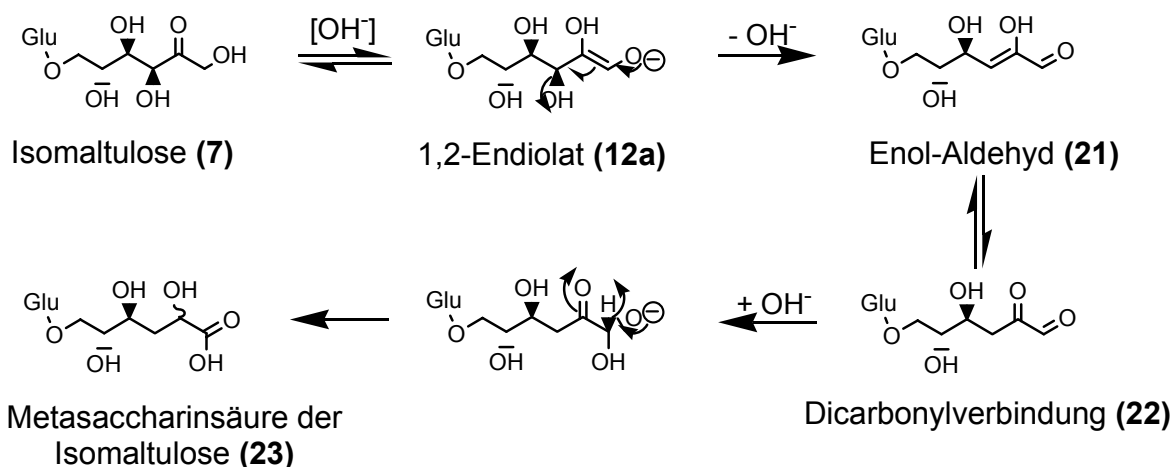


Abb. 2-12:  $\beta$ -Eliminierung führt von der Isomaltulose aus zu deren Metasaccharinsäure.

Über den Mechanismus der Glycosidspaltung unter alkalischen Bedingungen herrschen bis heute keine genauen Vorstellungen.

Eine Möglichkeit stellt die  $\beta$ -Eliminierung, ausgehend vom 3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glycerinaldehyd (**17**) dar, das zuvor durch Aldol-Spaltung entstanden ist und im Basischen ebenfalls ein Enolat (**24**) bilden kann (Abb. 2-13). Hierbei entstehen Glucose (**25**) und ein Dicarbonylrest (**26**) wobei letzterer noch nicht im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnte.

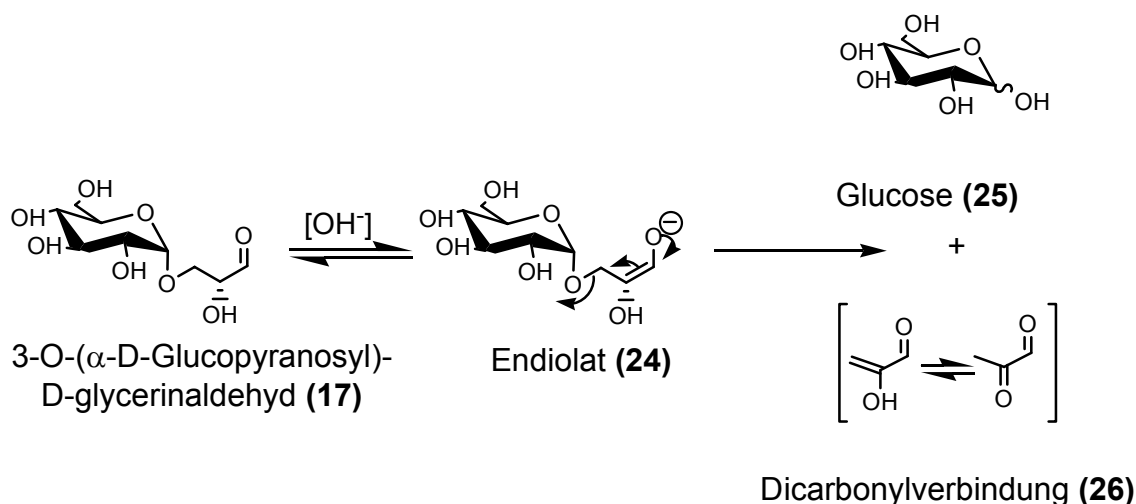


Abb. 2-13: Glycosylspaltung unter alkalischen Bedingungen.

Die in Abb. 2-8 bis Abb. 2-13 gezeigten Reaktionen stellen bei weitem nicht alle Reaktionsmöglichkeiten während des alkalischen Zuckerabbaus dar. Die Zahl möglicher Reaktionsprodukte nimmt dadurch zu, dass die in den beschriebenen Abbaureaktionen gebildeten Zucker wiederum Hydroxy-Carbonylverbindungen darstellen, die im Alkalischen ebenfalls Endiolate bilden und auf den oben beschriebenen Wegen weiterreagieren können.

So kann beispielsweise die LdBaVE-Umlagerung ausgehend vom 3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glycerinaldehyd (**17**) zum 1-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-dihydroxyaceton (**27**) und ausgehend von der Glucose (**25**) zur Fructose (**28**) und anderen Aldo- und Ketohexosen führen (Abb. 2-14). Diese unterliegen wiederum ebenfalls der Retro-Aldol-Spaltung und  $\beta$ -Eliminierung.



## (d) Weitere Nebenreaktionen

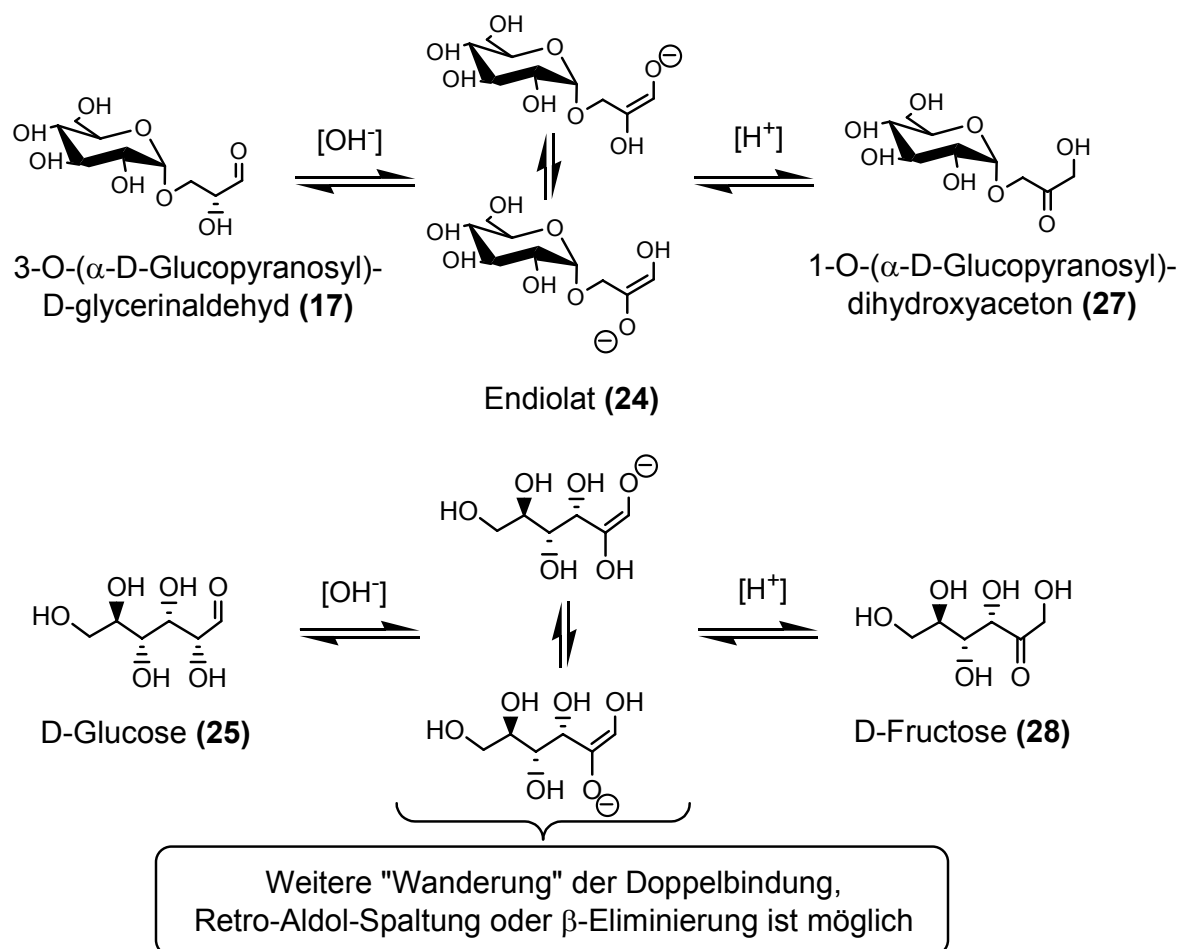


Abb. 2-14: Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerungen, ausgehend von den Zuckerfragmenten 3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glycerinaldehyd und D-Glucose.

Unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung werden die gebildeten Fragmente der Isomaltulose 3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glyceraldehyd (**17**), Glycerinaldehyd (**19**), Dihydroxyacetone (**20**) und Glucose (**25**) selbstverständlich ebenfalls reduktiv aminiert bzw. zu den entsprechenden Polyolen hydriert. Daher können bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Butylamin oder n-Dodecylamin im Produktgemisch die entsprechenden aminierten Zucker (**29**)-(b32) 1-(N-Alkyl)amino-1-desoxy-3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-glycerin, 1-(N-Alkyl)amino-1-desoxy- und 2-(N-Alkyl)amino-2-desoxy-glycerin und (N-Alkyl)glucamin-1 sowie die Zuckeralkohole (b33)-(b35) 3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-glycerin, Glycerin und Sorbit erwartet und z. T. auch nachgewiesen werden (Abb. 2-15).

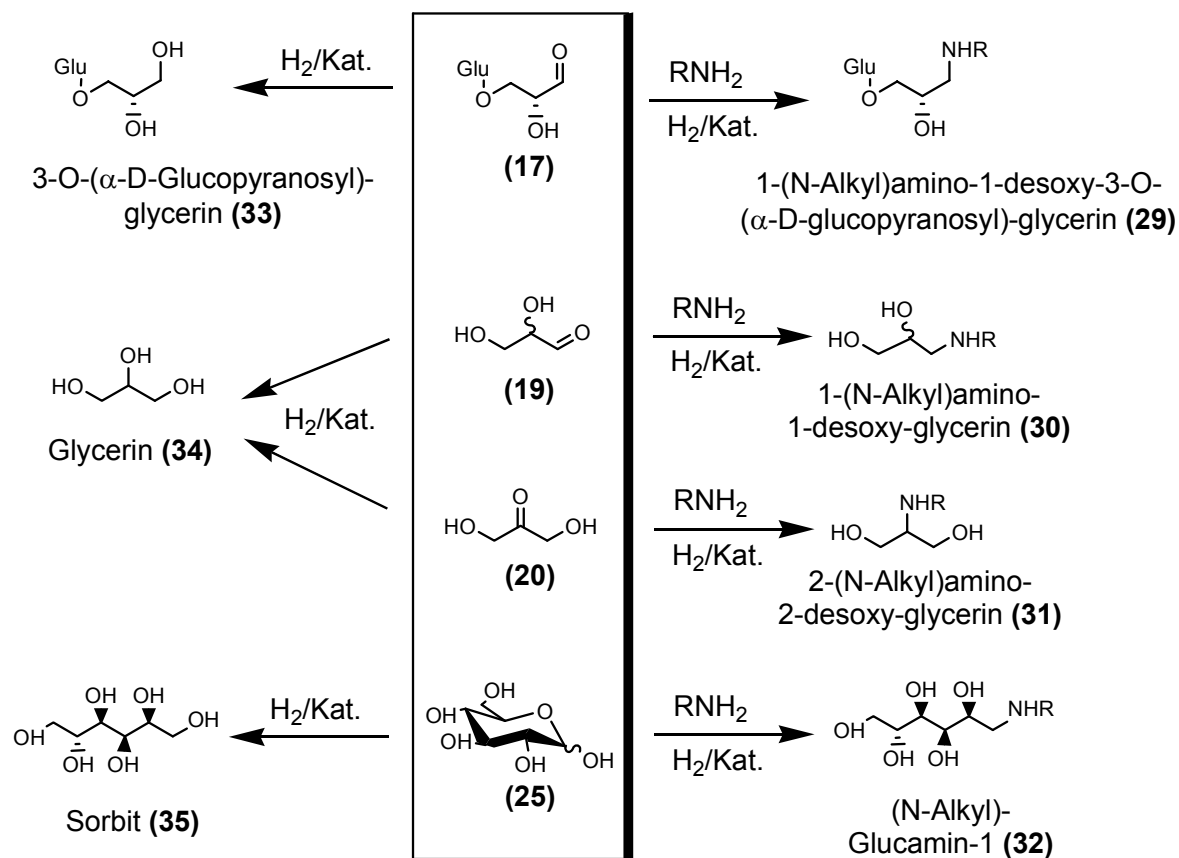


Abb. 2-15: Heterogen katalysierte Folgereaktionen der Zuckerfragmente.

Die Geschwindigkeit der Nebenreaktionen über Endiolat-Zwischenstufen steigt bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit zunehmender Basizität des Aminierungsmittels an wie dies in Tab. 2-2 dargestellt ist.

Tab. 2-2: Ausbeuten (in %) an isomeren (N-Alkyl-)Isomaltaminen.

	Hydrazin <sup>2</sup>	Ammoniak <sup>2</sup>	n-Butylamin <sup>2</sup>	n-Dodecylamin <sup>3</sup>
pK <sub>b</sub> <sup>1</sup>	7,9 <sup>4</sup>	9,2	10,6	10,6
(N-Alkyl-)Isomaltamin-1	5	7	56	67
(N-Alkyl-)Isomaltamin-2	92	72	21	0
(N-Alkyl-)Isomaltamin-3	0	0	5	0
Fragmentierungsprodukte <sup>5</sup>	0	5	7	31

<sup>1</sup>Der pH-Wert der Reaktionslösung stellt sich etwa auf diesen Wert ein; <sup>2</sup>Lösungsmittel: Wasser;

<sup>3</sup>Lösungsmittel: Wasser/2-Propanol (70/30 Vol-%); <sup>4</sup>erste Basenkonstante von Hydrazin; <sup>5</sup>Summe aller Fragmentierungsprodukte.

## (2) Umlagerung nach Heyns und Amadori

Bei der Heyns- und Amadori-Umlagerung handelt es sich um typische Reaktionen von Osylaminen, die analog zur LdBaV de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung mit durch Amine „maskierten“ Carbonylverbindungen stattfinden. (Abb. 2-16).

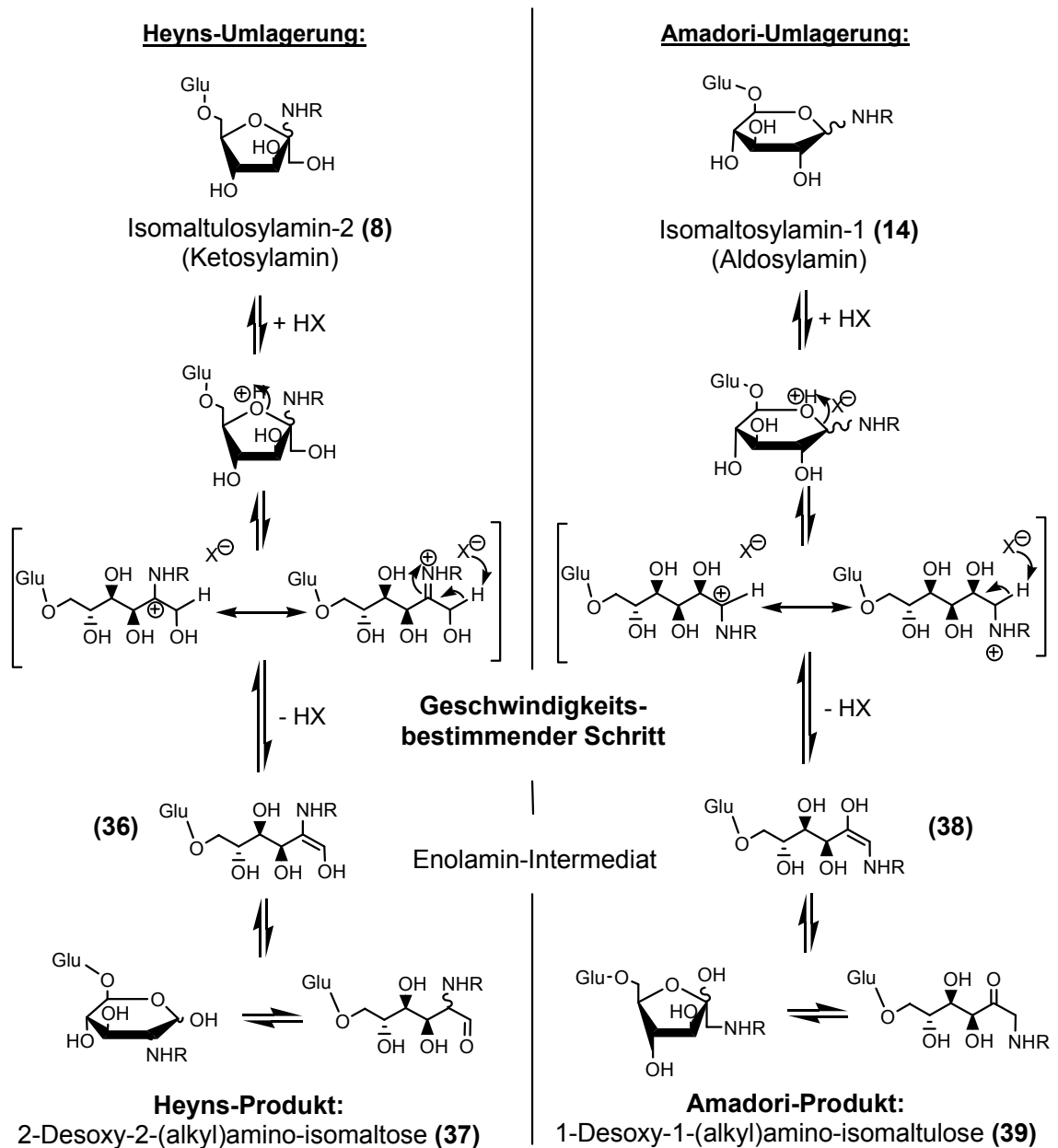


Abb. 2-16: Mechanismus der Umlagerungen nach Heyns und Amadori.

Während bei der Heyns-Umlagerung **Ketosylamine** wie Isomaltulosylamin (**8**) zu 2-Desoxy-2-Amino-**aldosen** (**37**) umgelagert werden [75, 76, 89, 90], kommt es bei der Amadori-Umlagerung zur Umwandlung von **Aldosylaminen** wie Isomaltosylamin (**14**) zu 1-Desoxy-1-amino-**ketosen** (**39**) [62, 67, 75, 91].

Beide Umlagerungen erfolgen unter allgemeiner Säure-Base-Katalyse und haben analoge Mechanismen. Als geschwindigkeitsbestimmend wird dabei der Deprotonierungs-Schritt zu den Enamin-Zwischenstufen (**36**) und (**38**) angesehen [75]. Schüttenhelm konnte zeigen, dass sich bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose und Isomaltose während der Osylaminreaktion keine Heyns- und Amadori-Umlagerungsprodukte (**37**) und (**39**) bilden [29]; dies schließt deren Bildung während der Reduktion jedoch nicht aus, da hier höhere Temperaturen herrschen.

Unter den Reaktionsbedingungen des Reduktionsschrittes können die Umlagerungsprodukte nach Heyns und Amadori einerseits zu den entsprechenden Aminopolyolen hydriert werden andererseits mit einem weiteren Äquivalent Aminierungsmittel zum Diamin (**40**) reagieren (Abb. 2-17). Bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit Ammoniak, Hydrazin und n-Dodecylamin konnten keine Diamine nachgewiesen werden.

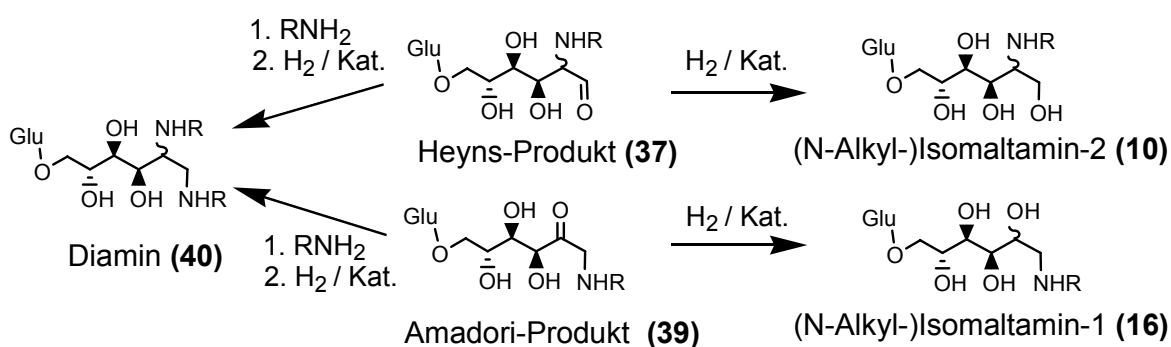


Abb. 2-17: Folgereaktionen der Umlagerungs-Produkte nach Heyns und Amadori.

Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass hier das Osylamin **(8)** bzw. **(14)** direkt zum Isomaltamin-2 **(10)** bzw. -1 **(16)** hydriert wird und die Reaktion nicht den „Umweg“ über die entsprechenden Heyns- bzw. Amadori-Produkte **(37)** bzw. **(39)** nimmt [29, 53]. Für die in Abschnitt 2.1.2.3(5) dargestellte Nebenreaktion nach Maillard spielen die Heyns- und Amadori-Umlagerung jedoch eine wichtige Rolle [44, 56].

Die Gesamtreaktion wird dadurch komplexer, dass Retro-Aldol-Spaltung und  $\beta$ -Eliminierung nicht nur ausgehend von den Enolen **(12)** und **(24)** sondern auch von den Enolaminen **(36)** und **(38)**, die im Zuge der Heyns- und Amadori-Umlagerung entstehen, formuliert werden können (Abb. 2-18). Weiterhin erfolgen Umlagerungen nach Heyns und Amadori auch ausgehend von den Osylaminen der Zucker-Fragmente, die bei der Retro-Aldol-Spaltung,  $\beta$ -Eliminierung und Glycosylspaltung entstehen, so dass es auch auf diesem Weg zur Bildung der entsprechenden Aminopolyole und Diamine kommen kann [29, 54].

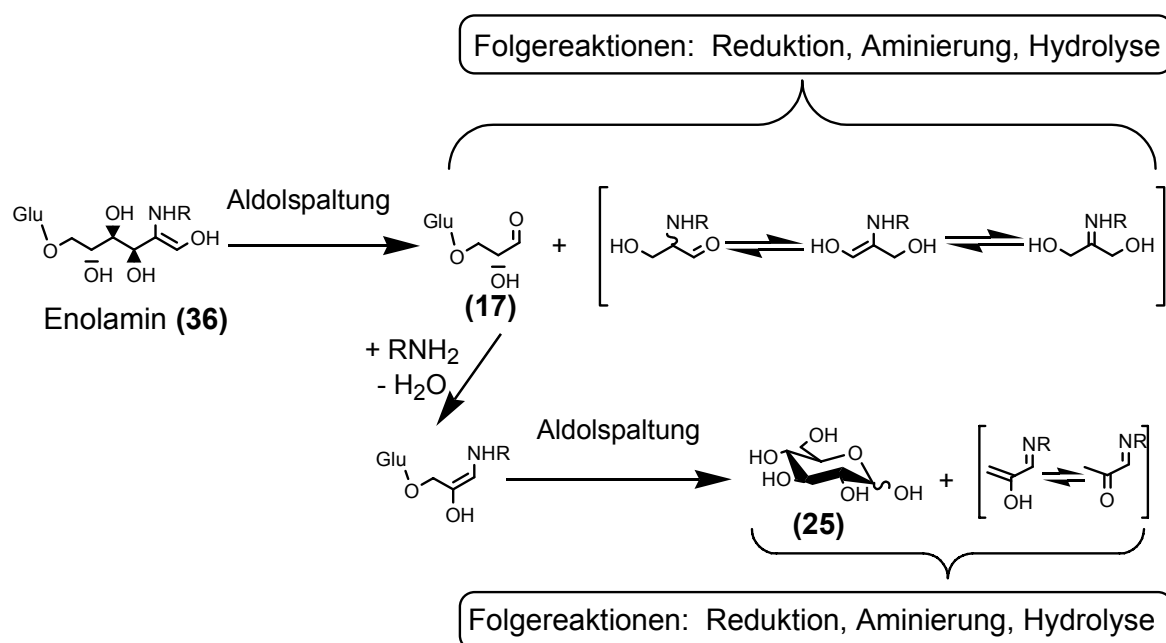


Abb. 2-18: Fragmentierung der Enolamin-Intermediate am Beispiel der Aldol-Spaltung.

Hierdurch erhöht sich die Anzahl der möglichen Reaktionswege zu den bis jetzt geschilderten Produkten der reduktiven Aminierung von Isomaltulose und damit die Komplexität der Gesamtreaktion z. B. für kinetische Betrachtungen; es werden jedoch im Wesentlichen keine neuen Produkte gebildet [44, 55].

### (3) Bildung sekundärer und tertiärer Amine

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben wird, kann es zur Bildung von sekundären und tertiären Aminen kommen, wenn das Isomaltamin (**10**) oder (**16**) bei der Addition in Konkurrenz zum Eduktamin (**1**) tritt. Die bei dieser Nebenreaktion entstehenden Amine mit zwei Disaccharid-Substituenten bezeichnet man aufgrund der vier Monosaccharid-Einheiten auch als Tetramere (**41**) (Abb. 2-19). Reduktive Aminierungen mit Ammoniak werden in der Regel mit einem hohen Ammoniaküberschuss durchgeführt, um die Bildung sekundärer und tertiärer Amine zurückzudrängen; so beträgt das Molverhältnis Isomaltulose/Ammoniak idealerweise 1/18 [53]. Bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit primären Aminen spielt die Bildung von Tetrameren im Allgemeinen aus sterischen Gründen keine Rolle. Allerdings konnten bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit einem 6-fachen molaren Überschuss n-Butylamin 2 % Tetramere im Produktgemisch nachgewiesen werden [54].

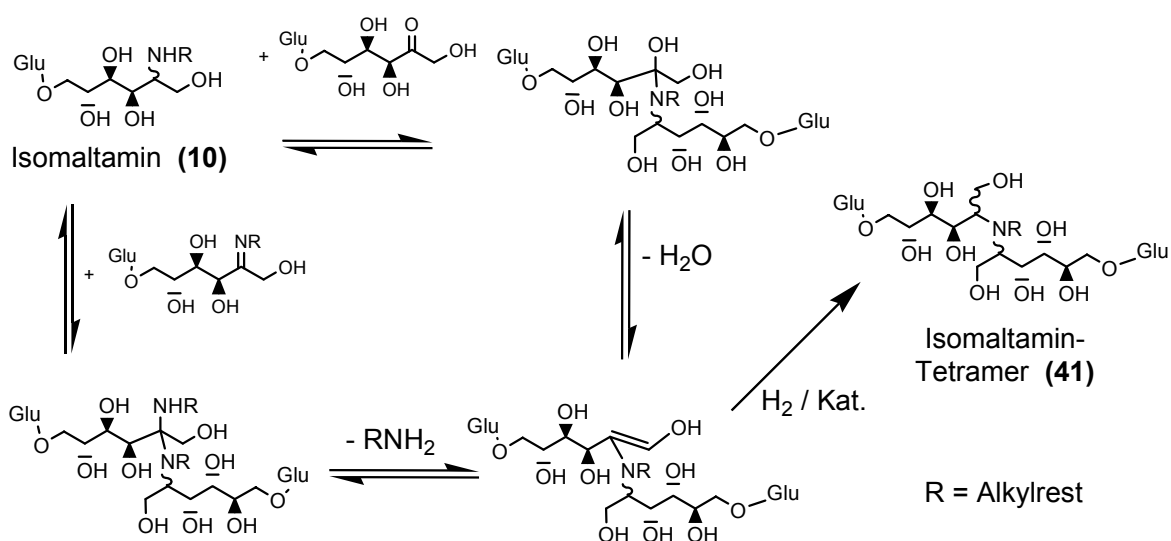


Abb. 2-19: Bildung des Isomaltamin-Tetrameren.

Die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin wird üblicherweise mit einem etwa zweifachen molaren Zuckerüberschuss durchgeführt. Obwohl diese Bedingungen für die Entstehung von Tetrameren ideal sind, konnten diese bis jetzt nicht nachgewiesen werden [29]. Es ist somit anzunehmen, dass hier die Bildung von Tetrameren als Nebenreaktion aus sterischen Gründen vernachlässigt werden kann und dass das Arbeiten mit einem Aminüberschuss aus diesem Grund nicht notwendig ist [44].

#### (4) Bildung nicht aminierter Produkte

Wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits geschildert, können frei vorliegende Zucker während der Hydrierung zu den entsprechenden Zuckeralkoholen reduziert werden.

Im Falle der Isomaltulose (**7**) und Isomaltose (**13**) bildet sich dabei das als Isomalt (**42**) bezeichnete Epimerengemisch aus 6-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit (GPS) (**42a**) und 6-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-mannit (GPM) (**42b**) (Abb. 2-20). Weiterhin können alle Zucker, die wie oben beschrieben über Umlagerungen und Fragmentierungen entstanden sind, ebenfalls zu Zuckeralkoholen reduziert werden.

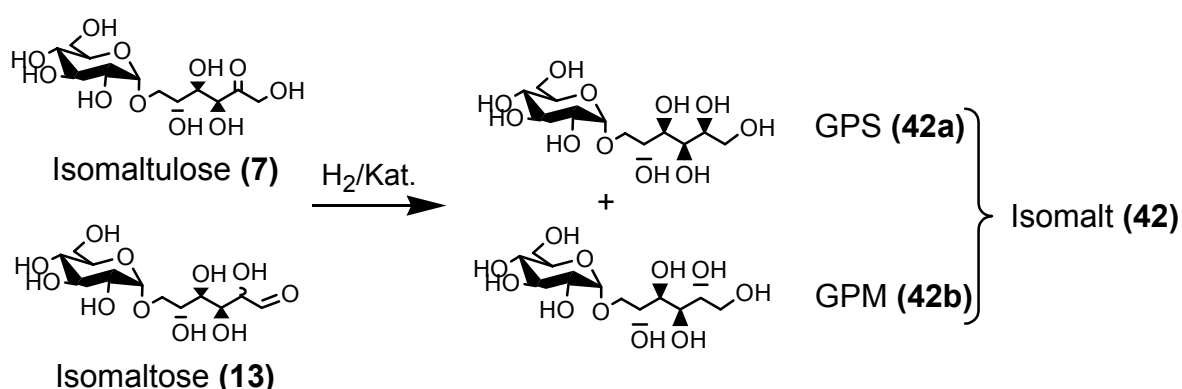


Abb. 2-20: Hydrierung von Isomaltulose (**7**) und Isomaltose (**13**) zum Isomerengemisch Isomalt (**42**).

Wird bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit einem Zuckerüberschuss gearbeitet, ist zu erwarten, dass ein wesentlicher Teil des eingebrachten Zuckers nicht in aminierte Produkte umgesetzt wird. Ein typisches Beispiel für die Zusammensetzung des Gemisches aus nicht aminierten Produkten bei der reduktiven Aminierung ist in Tab. 2-3 aufgeführt [29].

Tab. 2-3: Zusammensetzung der nicht aminierten Produkte bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin (Molverhältnis Isomaltulose/n-Dodecylamin = 3); Analyse nach vorheriger Abtrennung der aminierten Produkte.

Nicht aminiertes Produkt	%-TS <sup>1</sup>
Isomaltose	26,9
Isomaltulose	5,4
GPS	30,1
GPM	23,8
Disaccharid-Alkohol	2,9
Glycerin	1,8
Sorbit	1,5
Mannit	0,6
Galactit	0,2
Idit	0,3
Nicht identifiziert	5,1

<sup>1</sup> Angaben in Prozent der Trockensubstanz.

Der vergleichsweise hohe Anteil an nicht reduzierten Disacchariden (Isomaltose und Isomaltulose) überrascht, da die Hydrierung von Isomaltulose bei pH 9 eine Halbwertszeit von ca. 2 Minuten hat und somit etwa 200 mal schneller ablaufen sollte als die reduktive Aminierung. Dieses Phänomen kann nach Schüttenhelm zum Teil auf die mögliche Bildung von tertiären Enolaminen als Vorstufen zu Tetrameren (**41**) zurückgeführt werden (siehe Abschnitt (3)).

Aus sterischen Gründen werden diese tertiären Enolamine bei der Verwendung von n-Dodecylamin als Aminierungsmittel nicht zu Tetrameren (**41**) hydriert. Auf diese Weise sind Isomaltose und Isomaltulose unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung vor der Hydrierung geschützt.



Die tertiären Enolamine hydrolysieren erst bei der Aufarbeitung wieder zu den Edukten [29]. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den geringen Endkonzentrationen an n-Dodecylamin, die bei der Aufarbeitung gefunden werden.

Cartarius hat in verschiedenen Untersuchungen festgestellt, dass die Hydrierung unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung deutlich langsamer abläuft als bei Abwesenheit von Aminierungsmitteln. Beim kontinuierlichen Zupumpen von Isomaltulose-Lösung zu vorgelegter n-Dodecylamin-Lösung unter Hydrierbedingungen (halbkontinuierliches Verfahren) wurde eine vergleichsweise hohe Gesamtausbeute von über 50 % an aminierten Produkten erzielt, was bei einer im Vergleich zur reduktiven Aminierung deutlich schnelleren Nebenreaktion (Hydrierung) nicht möglich gewesen wäre.

Die im Vergleich zu den Erwartungen geringe Menge Glycerin erklärt Schüttenhelm mit der Möglichkeit, dass ein Teil des Glycerins während der Aufarbeitung der Reaktionslösung am Rotationsverdampfer abdestilliert ist. Bei den nicht identifizierten Produkten im Gemisch sind vor allem Substanzen zu erwarten, die sich über den alkalischen Zuckerabbau oder die Maillard-Reaktion (Abschnitt (5)) gebildet haben.

Unabhängig vom molaren Verhältnis der Edukte scheint die Bildung von nicht aminierten Produkten unvermeidlich. Bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Butylamin lässt sich ein quantitativer Umsatz des Zuckers zu aminierten Produkten selbst bei einem 6,2-fachen molaren Aminüberschuss nicht erzielen [29, 44, 54].

## **(5) Maillard-Reaktion**

Als Maillard-Reaktion wurde ursprünglich nur die Reaktion von reduzierenden Zuckern mit Aminosäuren, Peptiden oder Proteinen bezeichnet, die erstmals 1912 von L. C. Maillard untersucht wurde [92 Maillard, 1912]; im erweiterten Sinn wird auch die Reaktion mit Aminen als Maillard-Reaktion bezeichnet.

Die Maillard-Reaktion ist bis heute nur zum Teil aufgeklärt, da es sich hierbei um ein Reaktionsnetzwerk handelt, in dessen Verlauf aus lediglich zwei Edukten ein hochkomplexes Produktgemisch entstehen kann. Die Endprodukte der Maillard-Reaktion stellen gelb- bis dunkelbraune Farbstoffe, sog. Melanoidine, dar, was dazu geführt hat, dass die Maillard-Reaktion auch als „Bräunungsreaktion“ oder „Karamellisierungsreaktion“ bezeichnet wird [75, 93]. Im von Maillard verwendeten Modellsystem Glucose/Glycin verfärbt sich die wässrige Lösung beim Erhitzen rot- bis schwarzbraun, wobei die Viskosität zunimmt und CO<sub>2</sub> entweicht. Die in der ersten Phase der Reaktion entstehenden wasser- und säurelöslichen Substanzen werden als Prämelanoidine bezeichnet, die im weiteren Verlauf entstehenden Melanoidine sind dagegen wasser- und säureunlöslich.

Die Einstiegsreaktionen zu Beginn der Maillard-Reaktion sind heute weitgehend aufgeklärt. Dabei werden über Heyns- und Amadori-Umlagerung sowie Retro-Aldol-Spaltung aus Osylaminen reaktive  $\alpha$ -Diketone, Tricarbonylverbindungen und andere Zuckerfragmente gebildet. Aus Enolaminen bilden sich Stickstoff-Heterocyclen, die über radikalische und ionische Mechanismen weiterreagieren (Abb. 2-21) [94 Baltes, 1986].

Der weitere Verlauf, in dessen Folge aus diesen Fragmenten die unlöslichen Melanoidine gebildet werden, ist noch unklar. Neben den Eduktkonzentrationen bestimmen auch Temperatur, pH-Wert, Wassergehalt der Lösung sowie Struktur der Ausgangsverbindungen die Geschwindigkeit der Maillard-Reaktion. Basische Aminosäuren (z. B. Lysin, Histidin) reagieren besonders schnell; Pentosen sind aufgrund ihrer geringen Größe in der Regel reaktiver als Hexosen, Di- oder Oligosaccharide, offenkettige Zucker reagieren schneller als cyclische Saccharide.

Bestimmung von Struktur und Aufbau der Melanoidine gestalteten sich aufgrund der komplexen Mischung schwierig. In IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden O-H-, C=O-, C=N- und C=C-Bindungen detektiert.

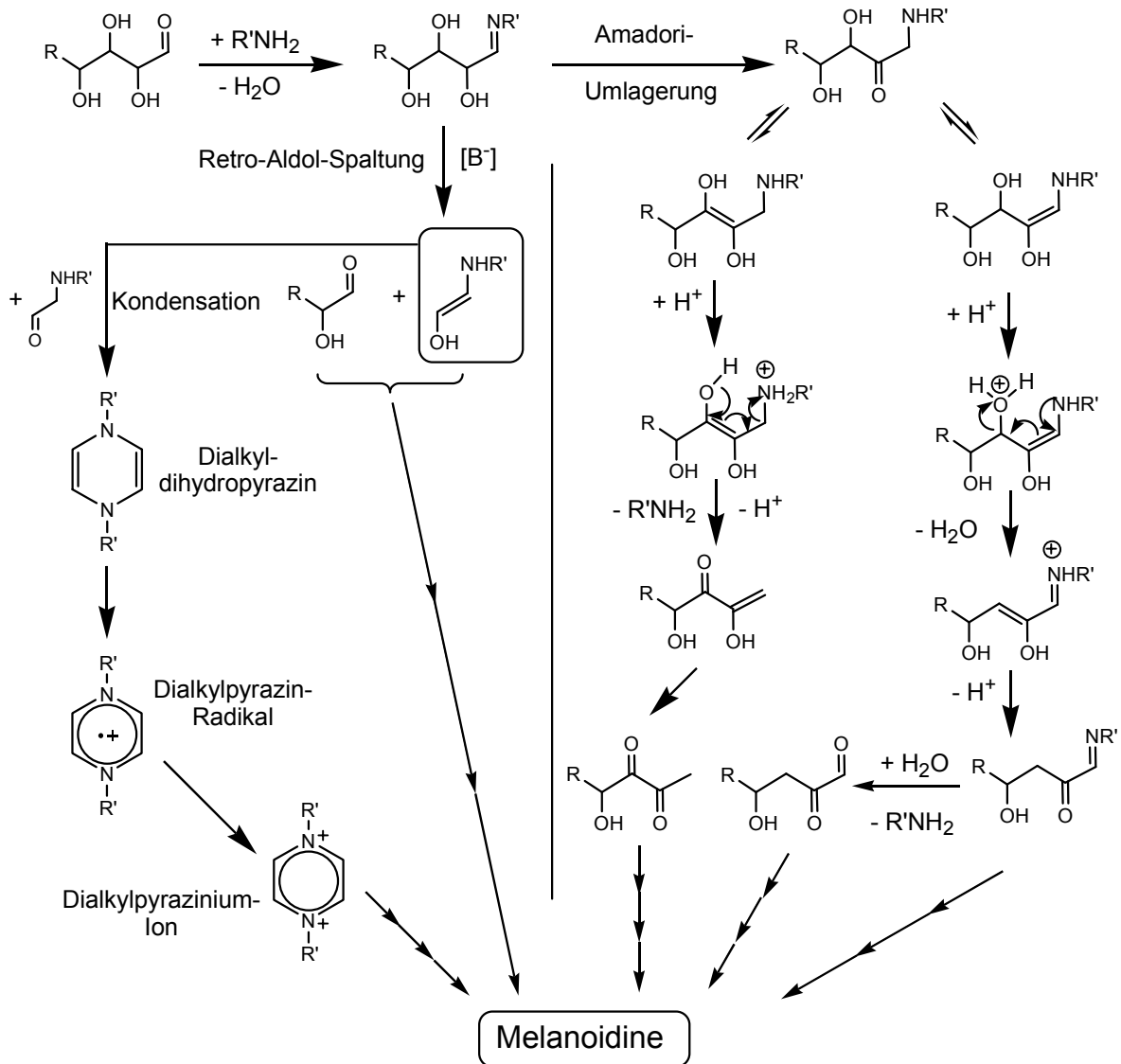


Abb. 2-21: Einstiegsreaktionen zur Bildung von Melanoidinen („Braunprodukten“).

Es wird vermutet, dass es sich bei den Melanoidinen um komplexe „Copolymere“ aus Zuckern, Zuckerabbauprodukten, Heterocyclen, Isocyclen mit Heteroatomen (N, O) in den Seitenketten und polymeren Aldiminen handelt [75, 93, 94, 95]. Eine Vielzahl von Fragmenten wie Furan, Pyrrol, Pyridin, Phenol, Toluol, Styrol etc. konnte über massenspektrometrische Untersuchungen nachgewiesen werden.

Die Produkte der Maillard-Reaktion sind für Farbe und Aroma zahlreicher gebratener, gebackener und gerösteter Lebensmittel mitverantwortlich (Bratgut, Brot, Kaffee, Karamell, Malz).

Dabei sind einige der Maillard-Produkte auch an physiologischen Reaktionen beteiligt oder haben toxikologische Relevanz [94]. Speziell in jüngerer Zeit wird die Acrylamid-Konzentration in bestimmten Lebensmitteln aufgrund der möglichen carcinogenen Wirkung von Acrylamid sehr kritisch beobachtet.

Bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose tritt die Bildung von Nebenprodukten über die Maillard-Reaktion in geringem Umfang bereits beim Vermischen der Lösungen bei Zimmertemperatur und, abhängig von den weiteren Reaktionsbedingungen, in größerem Umfang bei der Reduktion ein (s. Abschnitt 3.2.5). Die Verminderung der Bildung von Maillard-Produkten ist ein wichtiger limitierender Faktor für die Wahl der Reaktionstemperatur, wobei hier nicht nur der Ausbeuteverlust der Zielprodukte von Bedeutung ist, sondern vielmehr die Tatsache, dass die Maillard-Produkte die Katalysatoroberfläche mit einer Fouling-Schicht bedecken und so die Katalysatoraktivität drastisch herabsetzen. Auf diese Problematik soll im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch detaillierter eingegangen werden. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten werden die Produkte der Maillard-Reaktion und des alkalischen Zuckerabbaus im Folgenden als „Braunprodukte“ bezeichnet [44, 56].

## **(6) Reaktionsschema**

Basierend auf den oben diskutierten einzelnen Nebenreaktionen soll in Abb. 2-22 ein Reaktionsschema dargestellt werden, das zumindest den Großteil der genannten Neben- und Folgereaktionen beinhaltet, jedoch nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Zugunsten der besseren Übersichtlichkeit wurde das Gesamtreaktionsschema in einzelne Abschnitte entzerrt. Für einzelne Nebenprodukte existieren wie oben erwähnt verschiedene Bildungswege; dennoch wurden die von diesen Nebenprodukten ausgehenden Folgereaktionen nur einmal aufgeführt.

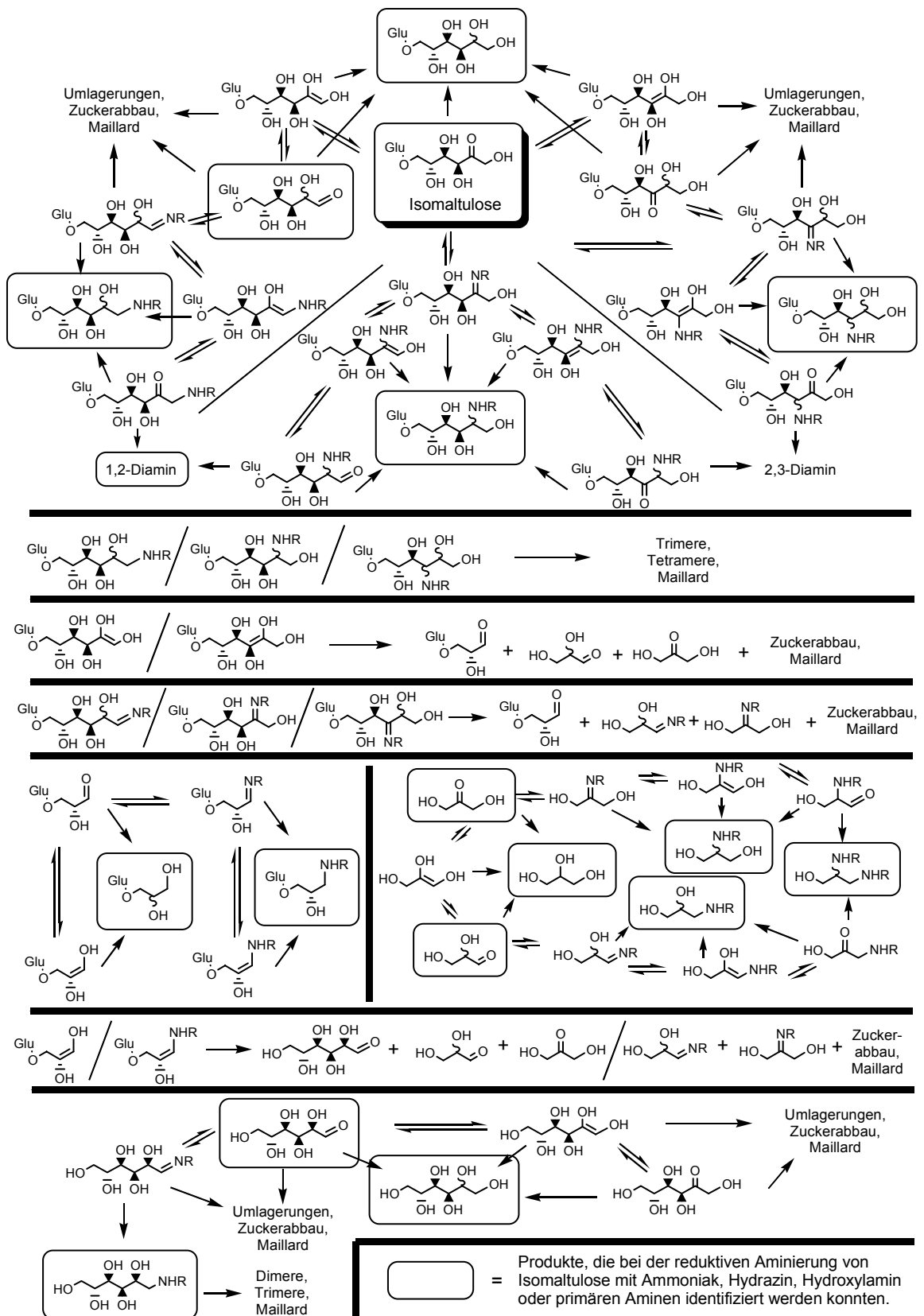


Abb. 2-22: Reaktionsschema der reduktiven Aminierung von Isomaltulose.

### 2.1.3 Stofftransporteinflüsse auf die Kinetik der reduktiven Aminierung

Abb. 2-23 stellt schematisch die Stofftransportwiderstände dar, die in einem Dreiphasenreaktor (Gas/Flüssigkeit/Feststoff-Katalysator) mit gasförmigen und in der Flüssigkeit gelösten Edukten überwunden werden müssen [96, 97]. Wasserstoff muss aus der Gasphase in die flüssige Phase übergehen, zur äußeren Oberfläche der porösen Katalysatorpartikel transportiert werden, um schließlich über Porendiffusion an die aktiven Zentren des Katalysators zu gelangen. Die gelösten Edukte müssen ebenfalls an die Oberfläche der Partikel transportiert werden und zu den aktiven Zentren in die Poren diffundieren. Somit müssen die Edukte die Phasenübergänge gasförmig/flüssig und flüssig/fest durchlaufen und in den Poren durch Diffusion zu den aktiven Zentren transportiert werden. Nach der Reaktion laufen die gleichen Transportschritte für das Produkt in umgekehrter Reihenfolge ab.

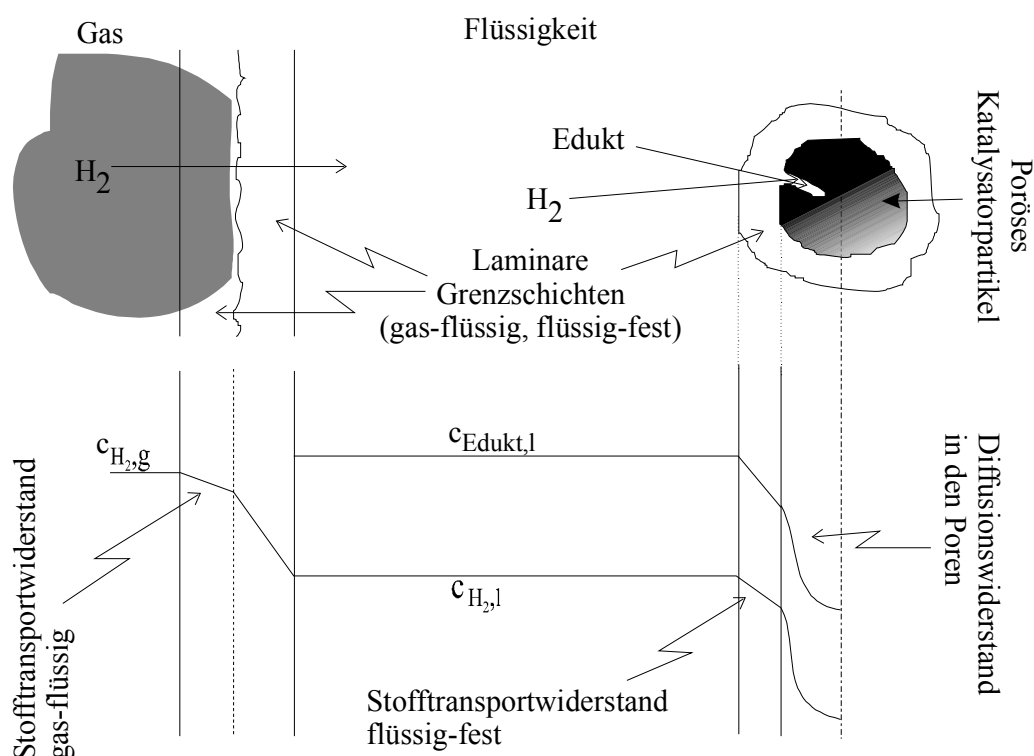


Abb. 2-23: Stofftransportwiderstände in einem Dreiphasensystem aus Gas, Flüssigkeit und Katalysatorpartikel; gelöste Edukte sind unter dem Begriff „Edukt“ zusammengefasst.

Triebkraft dieser Transportvorgänge sind Konzentrationsgradienten, deren Beträge von den Stofftransportwiderständen und von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängig sind. Entscheidend für die messbare effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist der langsamste Schritt in dieser Folge. Um Aussagen über die Reaktionskinetik machen zu können, muss nämlich sichergestellt sein, dass die chemische Reaktion den Gesamtvorgang kontrolliert, d. h. langsamster Teilschritt ist, und dass der gesamte Ablauf nicht durch Stofftransportvorgänge gehemmt wird.

Stofftransporthemmungen lassen sich auf unterschiedliche Arten erkennen und beseitigen. So wird der Stofftransportwiderstand gasförmig/flüssig durch die Rührerdrehzahl und den Wasserstoffdruck beeinflusst. Einer Hemmung des flüssig/fest-Phasenüberganges wirken Variation der Katalysatormenge, kleinere Katalysatorpartikel und größere Eduktkonzentrationen entgegen. Variiert man diese Parameter und stellt eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit fest, so deutet dies auf eine entsprechende Stofftransporthemmung hin, die dann durch geeignete Wahl der Parameter ausgeschaltet werden kann.

Die experimentelle Untersuchung der Stofftransportvorgänge bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin ergab, dass in der verwendeten Apparatur (s. Abschnitt 4.1) unter Standard-Reaktionsbedingungen (s. Abschnitt 4.3) keine Limitierung der Reaktion durch die Stofftransportvorgänge gasförmig/flüssig oder flüssig/fest festzustellen ist. Eine Aussage zur möglichen Diffusionslimitierung der Reaktion ist schwierig, da dieser Einfluss häufig durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit untersucht wird, was voraussetzt, dass sich der Reaktionsmechanismus im untersuchten Temperatur-Intervall nicht ändert [98]. Da im vorliegenden Fall aber zusätzliche Zeitgesetze Einfluss auf die Reaktion nehmen (Nebenreaktionen nach Maillard und alkalischer Zuckerabbau), ist eine Bestimmung der Diffusionslimitierung mit dieser Methode nicht möglich [44].

## 2.2 Hydrierkatalysatoren

Die Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bezeichnet man als katalytische Hydrierung. Die katalytische Hydrierung besitzt eine große technische Bedeutung, da die Synthese zahlreicher chemischer Produkte eine Hydrierstufe beinhaltet [99].

Die Erforschung der heterogen-katalysierten Hydrierung begann bereits am Ende des 19. Jahrhunderts mit Untersuchungen der reduzierenden Eigenschaften von fein verteiltem Nickelpulver in Anwesenheit von Wasserstoff [100]. Heute steht eine kaum zu überschauende Anzahl heterogener Katalysatoren zur Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen zur Verfügung. In dieser Arbeit soll daher nur auf die wichtigsten in der Literatur beschriebenen Katalysatoren zur reduktiven Aminierung eingegangen werden. Da, wie bereits in Abschnitt (5) erwähnt, bei bisherigen Arbeiten zur reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin die Desaktivierung des Katalysators die Hauptproblematik darstellte, erfolgt auch eine Betrachtung der Katalysatordeaktivierung und –regenerierung.

### 2.2.1 Allgemeines zu heterogenen Hydrierkatalysatoren

Alle Hydrierkatalysatoren besitzen die Eigenschaft, Wasserstoff dissoziativ zu chemisorbieren. Dabei bildet sich an der Katalysatoroberfläche eine monomolekulare bzw. atomare Schicht aus sehr beweglichem, hochaktivem Wasserstoff. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1.2, Abb. 2-4 am Beispiel des Imins bzw. der Schiffschen Base dargestellt, kann die zu hydrierende, ungesättigte Spezies ebenfalls durch Chemisorption aktiviert werden und Wasserstoff addieren. Die Art der Aktivierung im chemisorbierten Komplex ist hierbei von zahlreichen Parametern (Katalysatormaterial und –struktur, Temperatur, Druck, Konzentration, Lösungsmittel) abhängig [34].



Als katalytisch aktive Metalle können dabei praktisch alle Übergangsmetalle agieren, da sie über unvollständig besetzte Elektronenschalen verfügen, die mit Elektronen der adsorbierten Moleküle abgesättigt werden können. Tatsächlich finden überwiegend folgende Metalle bzw. deren Oxide, Sulfide oder Legierungen als Aktivkomponente für heterogene Hydrierkatalysatoren Verwendung:

Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag.

Die aktivsten und vielseitigsten Elemente sind die Edelmetalle Platin und Palladium, die aufgrund ihres hohen Preises häufig fein verteilt auf Trägermaterialien aufgebracht werden (vgl. Abschnitt 2.2.2.2) [31, 34, 101, 102, 103].

## **2.2.2 Heterogene Hydrierkatalysatoren**

Heterogene Hydrierkatalysatoren lassen sich hinsichtlich ihrer Herstellung und Eigenschaften in vier Gruppen einteilen:

- Schwarz- und Kolloidkatalysatoren
- Adams-Katalysatoren
- Skelettkatalysatoren
- Trägerkatalysatoren.

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Skelett- und Trägerkatalysatoren zum Einsatz kamen, werden diese im Folgenden näher beschrieben.

### **2.2.2.1 Skelettkatalysatoren**

Skelettkatalysatoren werden hergestellt, indem man aus einer binären Legierung eine Legierungskomponente (Al, Si, Mg oder Zn) durch Behandlung mit starker Säure oder Lauge herauslöst (Zersetzung).

Es bleibt ein Schwamm oder Skelett der anderen Legierungskomponente (Ni, Co, Fe, Cu, Pt, Pd, Ru oder Ag) zurück [104, 105]. Den Beginn der Entwicklung von Skelettkatalysatoren stellen die Arbeiten von Murray Raney dar, der sich 1925 einen Ni-Si-Skelettkatalysator patentieren ließ [106]. Im Folgenden wurden durch Raney weitere Patente angemeldet, so dass man Skelettkatalysatoren oft auch als Raney-Katalysatoren bezeichnet. Von der Vielzahl der bis heute untersuchten Systeme sind vor allem Raney-Katalysatoren der Basismetalle Ni, Co, Fe und Cu in Legierung mit Al von Bedeutung. Der mit Abstand wichtigste Raney-Katalysator ist jedoch das Raney-Nickel, basierend auf dem System Nickel/Aluminium.

Beim Zersetzen der Legierung im Alkalischen entsteht Wasserstoff, der in großen Mengen an den Katalysator gebunden wird, was das pyrophore Verhalten von Raney-Nickel erklärt. Der Gehalt an Wasserstoff ist entscheidend für die Aktivität von Raney-Nickel verantwortlich und hängt von der Zusammensetzung der Legierung sowie den Zersetzungsbedingungen ab. Bei dem im Raney-Nickel enthaltenen Wasserstoff unterscheidet man zwischen stark und schwach gebundenen Spezies, die irreversibel bzw. reversibel am Metall adsorbiert sind. Für die Aktivität des Raney-Nickels sind nach Hochard-Poncet die schwach gebundenen Spezies verantwortlich. Deren Anteil kann durch Natronlauge stark erhöht werden, was als Grund für die höhere Aktivität von Raney-Nickel im Alkalischen gesehen werden kann [104, 107, 108, 109]. Ein Teil des gebundenen Wasserstoffs lässt sich bereits durch leichtes Erwärmen entfernen. Raney-Nickel muss daher stets in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, da sonst die Aktivität mit der Zeit deutlich zurückgeht [110].

Die Aktivität und/oder Selektivität von Raney-Nickel lässt sich weiterhin durch die Zugabe von Promotoren (Metalle wie Co, Cr, Cu, Fe und Mo) steigern, wobei Aktivitätsvergleiche gezeigt haben, dass Mo der effektivste Promotor ist [105]. Der Einflussmechanismus der Promotoren ist dabei noch nicht vollständig geklärt.

### 2.2.2.2 Trägerkatalysatoren

Trägerkatalysatoren stellen den weitaus größten Teil der in chemisch-industriellen Verfahren eingesetzten Katalysatoren dar [97, 111, 112]. Insbesondere bei der Verwendung teurer Edelmetalle ist es erwünscht, hohe Aktivitäten bei geringem Metalleinsatz zu erzielen. Eine hohe Dispersion des Metalls sorgt für eine hohe spezifische wirksame Oberfläche, was zu hohen Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Die hohe Dispersion wird durch Aufbringen auf poröse Träger erreicht [102].

Gebräuchliche Trägermaterialien sowie deren physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 2-4 dargestellt. Neben der hohen Ausnutzung des aufgetragenen Edelmetalls durch ein günstiges Verhältnis von Metalloberfläche zu Volumen verringert die feine Verteilung des Metalls auch ein Zusammenwachsen der Metall-Kristallite, was die Katalysatorstandzeiten erhöht (zum Thema Katalysatoralterung siehe Abschnitt 2.3.3).

Tab. 2-4: Trägermaterialien mit einigen anwendungsrelevanten physikalischen Daten.

<b>Träger</b>	<b>Oberfläche</b> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	<b>Mittlerer Porenradius</b> / nm	<b>stabiler pH-Bereich</b>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160 – 250	2 – 4	4 – 8
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 – 10	6 – 12	3 – 9
Silicagel	200 – 800	2,5 – 5	< 9
Aktivkohle	500 – 1800	1 – 2	0 – 14

Bei der Auswahl eines geeigneten Trägers sind unterschiedliche Gesichtspunkte zu beachten:

- Ein möglicher Einfluss des Trägermaterials oder der darin enthaltenen Verunreinigungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder auf die Selektivität ist in Betracht zu ziehen.
- Die Porosität des Trägers beeinflusst Stoff- und Wärmetransport.
- Die spezifische Oberfläche des Trägers beeinflusst über die damit verbundene Dispersion des Metalls die Aktivität.

- Partikelgröße und –form beeinflussen Porendiffusion und Druckverlust im Reaktor.
- Das Trägermaterial muss unter den gewählten Reaktionsbedingungen sowohl mechanisch (z. B. Abrieb) als auch chemisch (z. B. gegenüber Lösungsmitteln und Reaktanden) ausreichend stabil sein.

Das Aufbringen des Metalls auf den Träger wird durch Imprägnieren, Tränken, Ionenaustausch oder Fällen (Coprecipitation) erreicht; es folgen weitere Verfahrensschritte wie Trocknung, Kalzinierung und Aktivierung (Abb. 2-24). Die Bedingungen der einzelnen Verfahrensschritte haben einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des aktiven Katalysators, wobei die Ursache-Wirkungs-Beziehungen bei weitem noch nicht vollständig geklärt sind. Dies führt dazu, dass die Katalysatorherstellung zu einem erheblichen Teil auf dem empirischen Wissen der jeweiligen Herstellerfirmen beruht [97, 112, 113, 114].

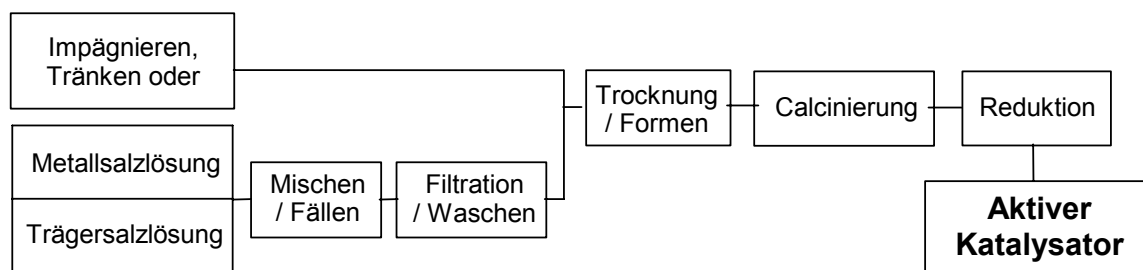


Abb. 2-24: Arbeitsschritte zur Herstellung eines Trägerkatalysators.

## 2.3 Katalysatordeaktivierung und –regenerierung

Definitionsgemäß ist ein Katalysator eine Substanz, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion beschleunigt, ohne selbst verbraucht oder verändert zu werden.

In der Realität ist jedoch festzustellen, dass die Lebensdauer von Katalysatoren endlich ist. Sie werden somit durch die Einwirkungen der ablaufenden Reaktionen chemisch oder physikalisch verändert.

Diese Veränderungen können reversibel oder irreversibel sein und Aktivitäts- und/oder Selektivitätsverluste zur Folge haben. Im Falle reversibler Veränderungen können geeignete Maßnahmen zur Regenerierung des Katalysators führen, womit die ursprüngliche Aktivität und/oder Selektivität zumindest zum Teil wieder erreicht werden. Der längstmögliche Erhalt der Katalysatoraktivität ist in der chemisch-industriellen Praxis von großer wirtschaftlicher Bedeutung, da das Auswechseln eines Katalysators neben den Materialkosten (u. U. teure Edelmetalle) in der Regel erhebliche Kosten durch Produktionsstillstände mit sich bringt [115].

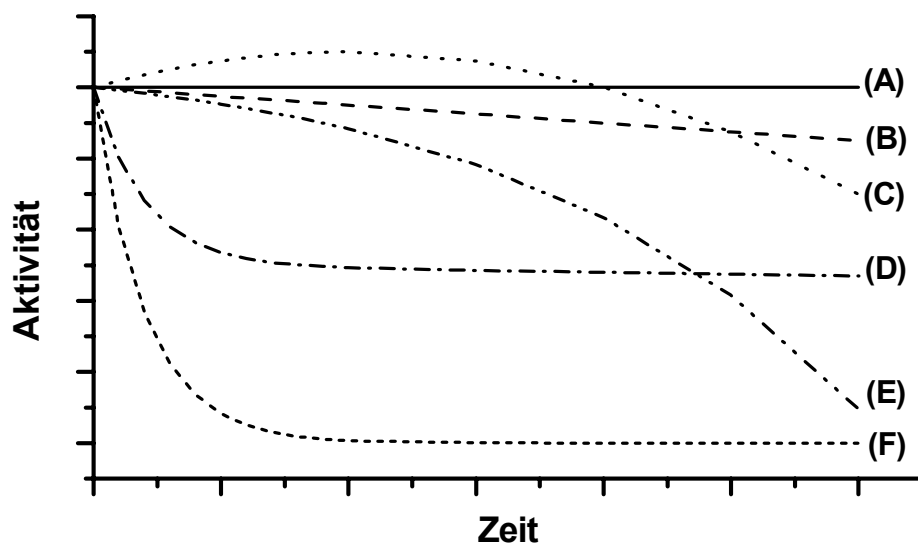


Abb. 2-25: Mögliche zeitliche Aktivitätsverläufe von Katalysatoren aufgrund von Desaktivierung.

In Abb. 2-25 sind mögliche zeitliche Aktivitätsverläufe aufgetragen. Während der Idealfall einer konstanten Aktivität **(A)** praktisch nie angetroffen wird, beobachtet man in der Realität häufig einen starken Abfall der Aktivität, gefolgt von einer relativ aktivitätsstabilen Phase **(D)** und **(F)**, wobei ein Absinken der Aktivität gegen sehr kleine Werte oder gar ein exponentieller Abfall gegen Null **(F)** natürlich unerwünscht ist. Zuweilen erfolgt auch eine stetige Abnahme der Aktivität **(B)** und **(E)**.

Innerhalb einer Anlaufphase kann es auch zu einer vorübergehenden Zunahme der Aktivität oder Selektivität kommen (**C**). Dies wird zum Beispiel beobachtet, wenn an einem Katalysator zunächst Zentren blockiert werden, die Neben- oder Folgereaktionen aktivieren können.

Die Zeitskala einer Desaktivierung kann je nach Katalysator, Verfahren und Reaktionsbedingungen sehr unterschiedlich sein. Während beispielsweise die Desaktivierung des Katalysators im Fluid-Catalytic-Cracking-(FCC)-Prozess innerhalb von Sekunden bis wenigen Minuten abläuft, liegt die „Haltbarkeit“ von Katalysatoren in der Ammoniaksynthese bei etwa 7 Jahren [115]. Im Folgenden soll auf die Hauptursachen für den Aktivitäts- und/oder Selektivitätsverlust von Katalysatoren näher eingegangen werden:

- Vergiftung (Poisoning)
- Belegung (Coking, Fouling)
- Alterung (Thermal Degradation / Sintering)
- Verlust der Aktivkomponente durch Austrag (als Gas oder durch Lösen).

In speziellen Fällen kann es auch zum Aktivitätsverlust durch Austrag einer katalytisch aktiven Komponente aufgrund Bildung flüchtiger Verbindungen kommen [111, 115, 116].

### 2.3.1 Katalysatorvergiftung

Unter Vergiftung oder Poisoning versteht man die Verringerung der Katalysatoraktivität aufgrund der Anwesenheit bestimmter Substanzen. Führen diese Substanzen zur einer reversiblen Aktivitätsabnahme, werden sie als Inhibitoren bezeichnet. So wirken z. B. die bei der reduktiven Aminierung unter Verwendung von Ammoniak gebildeten Amine oftmals als Inhibitoren [32]. Bei Substanzen, welche die Aktivität irreversibel herabsetzen spricht man dagegen von Katalysatorgiften.

Die Ursache für einen irreversiblen Aktivitätsrückgang ist häufig die Blockierung aktiver Zentren durch starke Chemisorption oder die Bildung stabiler Verbindungen mit dem Katalysatorgift. Als Katalysatorgifte für Edelmetallkatalysatoren wirken vor allem Verbindungen von S, Se, Te, P, As und Sb, die über freie Elektronenpaare verfügen und die Koordinationssphäre des Metalls durch stabile Komplexe dauerhaft blockieren können. Sulfidische und oxidische Basismetallkatalysatoren (Molybdänsulfid, Kupferchromit) erweisen sich dagegen häufig als unempfindlich gegenüber diesen Giften. Weiterhin können Verbindungen von Hg, Cd und Pb (durch die Bildung von Legierungen mit dem Aktivmetall) und Halogenide als Katalysatorgifte wirken.

Katalysatorgifte sind häufig bereits in geringsten Konzentrationen wirksam, wenn sie sehr selektiv an aktiven Stellen des Katalysators chemisorbieren oder binden. Wesentliche technische Maßnahmen gegen die Desaktivierung durch Katalysatorvergiftung sind die sorgfältige und oft sehr aufwendige Reinigung der Edukte oder, sofern möglich, die Verwendung Gift-unempfindlicher Katalysatoren [115].

### **2.3.2 Katalysator-Fouling**

Es kommt häufig vor, dass durch die Bildung von polymeren Verbindungen in Parallel- oder Folgereaktionen die aktive Oberfläche eines Katalysators blockiert wird oder seine Poren verstopft werden, so dass der diffusive Stofftransport gehemmt wird. In diesem Fall spricht man von Fouling oder Coking [115].

Bei Temperaturen oberhalb von 200 °C kommt es zur Dehydrierung der Polymeren, wodurch sich teerartige oder graphitähnliche Verbindungen bilden. Dieser Sonderfall der Verschmutzung wird als Verkokung oder Coking bezeichnet und tritt vor allem bei Katalysatorsystemen mit stark aciden, basischen oder dehydrierenden Eigenschaften, wie z. B. Crack-Katalysatoren (Zeolithe und Alumosilicate) oder Reforming-Katalysatoren ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) auf.

Im Falle der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin an Raney-Nickel- und Pd/Aktivkohle-Katalysatoren konnte bestätigt werden, dass eine Verschmutzung des Katalysators durch Braunprodukte für den raschen Aktivitätsverlust verantwortlich ist [44, 56].

Verschmutzungen wie Coke können in der Regel durch geeignete Reinigungsprozesse entfernt werden; so erfolgt z. B. im FCC-Verfahren ein kontinuierliches Abbrennen der gebildeten Cokeschicht. Weiterhin kann eine Erhöhung des Wasserdampf-Partialdruckes oder eine Teilneutralisierung acider bzw. basischer Zentren die Verkokung zurückdrängen. Auch können bestimmte Zusätze zum Katalysator die Cokebildung verringern [115].

Der bekannteste heterogenkatalysierte technische Prozess, bei dem es zur Cokeabscheidung aus der Flüssigphase kommt, ist das Hydrotreating, bei dem Schweröle, atmosphärischer und Vakuumrückstand aus der Rohöldestillation entschwefelt, denitrifiziert, demetalliert und gecrackt werden. Hauptursache für die Verkokung sind hier teerartige Verbindungen, die entweder bereits im Eduktstrom enthalten sein können oder während des Prozesses entstehen und sich aufgrund ihrer Unlöslichkeit im Reaktionsmedium an der Katalysatoroberfläche abscheiden [117, 118, 119, 120, 121]. Zur Vermeidung dieser Ablagerung wird eine Erhöhung der Löslichkeit dieser teerartigen Verbindungen durch bestimmte Zusätze zum Reaktionsgemisch vorgeschlagen [115, 122].

### 2.3.3 Katalysatoralterung

Bei der Katalysatoralterung kommt es zu einer oft irreversiblen Änderung der Katalysatortextur oder –Struktur. Vor allem thermische Einflüsse können Phasenumwandlungen auslösen, die u. U. mit einer Verringerung der spezifischen Oberfläche verbunden sind (z. B.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$  (Anatas)  $\rightarrow \text{TiO}_2$  (Rutil)). Ebenso können thermische Einflüsse zu einem Zusammensintern der Metall-Kristallite führen, wodurch sich die aktive Oberfläche ebenfalls verringert.



Eine „Glättung“ der Metalloberfläche setzt häufig bereits bei der sogenannten Hutting-Temperatur ein ( $\gg 0,2\text{--}0,3 \cdot \text{Schmelztemperatur in K}$ ; für Pd: 90-270 °C, für Ni: 70-250 °C). Ebenso erfolgt die Sinterung bereits ab der sogenannten Tamman-Temperatur ( $\gg 0,5 \cdot \text{Schmelztemperatur in K}$ ; für Pd: 640 °C, für Ni: 590 °C) [115]. Reaktive Gase und Wasserdampf können die Sinterung durch Erhöhung der Teilchenbeweglichkeit oder Flüchtigkeit beschleunigen. Allerdings lassen sich Transportreaktionen unter Bildung flüchtiger Verbindung auch zur Redispergierung des gesinterten Metalls nutzen. Ferner kann es bei Flüssigphasenhydrierungen vorkommen, dass eine Trägerkomponente oder ein Aktivmetall durch das Reaktionsmedium gelöst und ausgetragen wird.

### 3 Motivation und Aufgabenstellung

#### 3.1 Historie

Die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Alkylaminen zur Darstellung grenzflächenaktiver n-Alkyl-isomaltamine war Gegenstand mehrerer Forschungsarbeiten innerhalb der letzten Jahre. Im Rahmen der Arbeiten von Rieger und Schüttenhelm konnte gezeigt werden, dass sich bei der Verwendung von n-Dodecylamin als Aminkomponente Produktgemische mit hervorragenden Tensid-Eigenschaften herstellen lassen. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde Raney-Nickel als Hydrierkatalysator eingesetzt. Bei wiederholtem Einsatz des Raney-Nickel-Katalysators in einer Reihe von Batch-Ansätzen stellte sich jedoch kein stationäres Aktivitäts- und Selektivitäts-Verhalten ein; der Katalysator unterlag einer Desaktivierung [29, 53].

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte im Rahmen eines von 1996 bis 1999 durchgeführten, zweigeteilten Forschungsprojekts die Entwicklung eines technischen Verfahrens zur Herstellung von n-Dodecylisomaltamin erfolgen. Dazu zählte vor allem eine Reihenuntersuchung kommerziell erhältlicher Hydrier-Katalysatoren im Hinblick auf eine optimale Performance bei Selektivität, Aktivität und Stabilität. Für die Untersuchungen wurde eine diskontinuierliche und eine kontinuierliche Hydrieranlage entwickelt. Dabei diente die diskontinuierliche Anlage dem schnellen Informationsgewinn bezüglich Katalysator-Performance und Reaktionskinetik, während die kontinuierliche Anlage zur Untersuchung der Katalysator-Langzeitstabilität und zur Ermittlung detaillierterer kinetischer Daten gedacht war. Mit einem Aktivkohle-getragerten Palladium-Suspensionskatalysator wurde ein Katalysatorsystem wesentlich höherer Aktivität und Stabilität gefunden, als der zuvor eingesetzte Raney-Nickel-Katalysator. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch der Pd/C-Katalysator keine ausreichende Langzeitstabilität besitzt. [44, 56].

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines sich unmittelbar anschließenden Forschungsprojektes, bei dem aufbauend auf den Ergebnissen des Vorgängerprojekts versucht werden sollte, die Rahmenbedingungen für eine wirtschaftlich aussichtsreiche Verfahrensentwicklung zu verbessern. Hierzu zählte vor allem die Verlängerung der Katalysator-Standzeit in wirtschaftlich sinnvolle Dimensionen.

Da diese Arbeit dabei unmittelbar auf den Erkenntnissen der Vorgängerarbeiten aufbaut und dort an unterschiedlichen Stellen und in verschiedene Richtungen anknüpft, soll zu einem besseren Verständnis im folgenden Abschnitt der bis 1999 erreichte Kenntnisstand über die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin dargestellt werden.

## 3.2 Reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin

Die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin wurde im Rahmen der beschriebenen Arbeiten sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt. Für den diskontinuierlichen Fall erfolgt die Reaktion in zwei Schritten (1.: Osylaminreaktion, 2.: Hydrierung im Autoklaven). Im Folgenden sollen die Analytik, die Reaktionsbedingungen, die Bewertungskriterien und die so erzielten Ergebnisse dargestellt werden. Die Beschreibung der Versuchsanlagen und der erweiterten, im Rahmen dieser Arbeit genutzten Analytik erfolgt in Abschnitt 4.2.

### 3.2.1 Analytik

Die Analyse der Reaktionsproben erfolgte mit Hilfe eines Reversed-Phase-HPLC-Systems. Aufgrund des breiten Produktspektrums bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin, konnte im Rahmen der früheren Arbeiten kein System entwickelt werden, mit dem alle im Reaktionsgemisch vorhandenen Stoffe quantitativ zu erfassen waren.

Das im Abschnitt 4.2.1 vorgestellte HPLC-System ermöglicht ausschließlich die Analyse der hydrophoben und amphiphilen Bestandteile des Reaktionsgemischs. Dies sind das Edukt DA sowie die aminierten Produkte DIA, DGPA und DGA. Eine Analyse der hydrophilen Probenbestandteile (Isomaltulose, Isomaltose, Zuckerfragmente und Zuckeralkohole) erfolgte für einzelne Proben bei der Zentralen Abteilung für Forschung, Entwicklung und Service (ZAFES) der Südzucker AG in Offstein.

### 3.2.2 Reaktionsbedingungen

Im Gegensatz zu den Aminierungsmitteln Ammoniak, Hydrazin und n-Butylamin lässt sich n-Dodecylamin nicht mit einer einfachen Destillation aus dem Produktgemisch entfernen, sondern nur extraktiv mit hohem Lösungsmiteileinsatz oder mittels einer energieaufwendigen Wasserdampfdestillation. Ein Verbleiben des n-Dodecylamins in der Produktmischung ist aber aufgrund seiner hautreizenden Eigenschaften mit Blick auf den Einsatz des Produktes im Bereich der Tenside und Emulgatoren unerwünscht. Es wird daher mit Blick auf das technische Verfahren ein möglichst vollständiger Aminumsatz angestrebt. Dies konnte mit einem molaren Eduktverhältnis Isomaltulose/n-Dodecylamin von 3 bis 3,4 erreicht werden [55].

Als Hydriertemperatur wurden im Batch-Reaktor 50 °C und in der kontinuierlichen Anlage 75 °C gewählt. Niedrigere Temperaturen führen zu einer starken Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, während bei höheren Temperaturen die relative Geschwindigkeitszunahme der Nebenreaktionen größer ist, was zur vermehrten Bildung von Fragmentierungs- und Braunprodukten und damit auch zu einer Selektivitätsabnahme des Hauptproduktes führt. Für Versuche, den desaktivierten Katalysator durch Spülprozesse in der kontinuierlichen Anlage wieder zu regenerieren, wurden hingegen gezielt „schärfere“ Reaktionsbedingungen gewählt (sog. Stresstests). Dadurch erfolgte die Desaktivierung schneller, so dass sich die Versuchslaufzeit in der kontinuierlichen Anlage verkürzte.

Die Standard-Reaktionsbedingungen sind in Tab. 3-1 und Tab. 3-2 dargestellt, die Bedingungen für Stresstests in Tab. 3-3.

Tab. 3-1: Reaktionsbedingungen in der diskontinuierlichen Hydrieranlage.

molares Eduktverhältnis IMU/ DA		3
Lösungsmittelverhältnis Wasser / 2-Propanol		1 L L <sup>-1</sup>
Eduktkonzentrationen:	Isomaltulose	266,2 mmol L <sup>-1</sup>
	n-Dodecylamin	89,9 mmol L <sup>-1</sup>
<b>Osylaminreaktion:</b>	Dauer	1 h
	Temperatur	10 °C
<b>Hydrierung:</b>	Reaktionsvolumen	80 mL
	Wasserstoffdruck	150 bar
	Temperatur	50 °C
	pH-Wert	11 <sup>1</sup>
	Dauer	24 h
	Rührerdrehzahl	480 min <sup>-1</sup>

<sup>1</sup>Dieser pH-Wert stellt sich beim Lösen und Vermischen der Edukte automatisch ein.

Tab. 3-2: Standard-Reaktionsbedingungen in der kontinuierlichen Hydrieranlage.

molares Eduktverhältnis IMU/ DA		3,4
Lösungsmittelverhältnis Wasser / 2-Propanol		1 L L <sup>-1</sup>
Eduktkonzentrationen:	Isomaltulose	186 mmol L <sup>-1</sup>
	n-Dodecylamin	55 mmol L <sup>-1</sup>
Reaktionsvolumen		100 mL
Gesamt-Massenstrom		0,8 g min <sup>-1</sup>
mittlere Verweilzeit		125 min
Wasserstoffdruck		150 bar
Temperatur		75 °C
pH-Wert		10,5 <sup>1</sup>
Rührerdrehzahl		1400 min <sup>-1</sup>

<sup>1</sup>Dieser pH-Wert stellt sich beim Lösen und Vermischen der Edukte automatisch ein.

Die Drehzahlen sind selbstverständlich abhängig von der Rührer-Geometrie und wurden zusammen mit Strömungsbrechern für beide Reaktoren so gewählt, dass eine optimale Vermischung erfolgte und Transportlimitierungen für den Stoffübergang Gasphase/Flüssigphase sowie Flüssigphase/Katalysator weitgehend auszuschließen sind (s. Abschnitt 2.1.3).

Tab. 3-3: Reaktionsbedingungen für Stresstests in der kontinuierlichen Hydrieranlage.

molares Eduktverhältnis IMU/ DA	1
Lösungsmittelverhältnis Wasser / 2-Propanol	1 L L <sup>-1</sup>
Eduktkonzentrationen:	
Isomaltulose	186 mmol L <sup>-1</sup>
n-Dodecylamin	186 mmol L <sup>-1</sup>
Reaktionsvolumen	100 mL
Gesamt-Massenstrom	0,8 g min <sup>-1</sup>
mittlere Verweilzeit	125 min
Wasserstoffdruck	150 bar
Temperatur	90 °C <sup>1</sup>
pH-Wert	11,5 <sup>2</sup>
Katalysator	5 % Pd/C
Katalysatoreinwaage	5,0 g (trocken)
Rührerdrehzahl	1400 min <sup>-1</sup>

<sup>1</sup>Ein erster Versuch erfolgte bei 105 °C.

<sup>2</sup>Dieser pH-Wert stellt sich beim Lösen und Vermischen der Edukte automatisch ein.

### 3.2.3 Bewertungskriterien

Neben den Parametern Selektivität, Umsatz und Ausbeute wurde in der Batch-Anlage auch die Anfangsaktivität eines Katalysators bewertet. Die Anfangsaktivität  $A_0(i)$  ist in den Arbeiten von Cartarius und Krause durch den Betrag der Steigung des Konzentrations-Zeit-Verlaufs im Zeitraum zwischen 1 h nach Reaktionsbeginn und 4 h nach Reaktionsbeginn definiert [44, 56]. Die kontinuierliche Hydrieranlage ermöglicht die direkte Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten und die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der oben genannten Parameter ohne Änderung der Reaktionsbedingungen.

Das Massenerhaltungsgesetz in Gl. (3-1) beschreibt die zeitliche und örtliche Änderung der Teilchenzahl einer Spezies A durch Konvektion, Diffusion und Reaktion in Raum und Zeit:

$$\frac{\partial n_A(x,y,z,t)}{\partial t} = -\text{div}\left(n_A \cdot \vec{u}\right) + \text{div}\left(D_{\text{eff}} \cdot \text{grad } n_A\right) + \sum_j \nu_{A,j} \cdot r_{A,j} \quad (3-1)$$

Die Versuche fanden in Rührkesseln statt, für die eine ideale Rückvermischung angenommen wird. Dies konnte für den kontinuierlichen Rührkessel auch durch Verweilzeitversuche bestätigt werden [56]. Damit entfällt der Diffusionsterm in Gl. (3-1). Betrachtet man weiterhin den Rührkessel als ideal durchmischte Volumeneinheit innerhalb eines idealen Strömungsrohres mit einer Strömungsrichtung x, so kann das System auf diese eine räumliche Dimension reduziert werden. Für die absolute Reaktionsgeschwindigkeit als Änderung der Teilchenanzahl einer Spezies A in Raum (x) und Zeit (t) ergibt sich somit:

$$r_A(x,t) = \frac{1}{\nu_A} \left( \frac{\partial n_A}{\partial t} + \frac{\partial [n_A \cdot \vec{u}_x]}{\partial x} \right) \quad (3-2)$$

Bei **homogen katalysierten Reaktionen (Fall 1)** ist es sinnvoll, r auf das Reaktionsvolumen  $V_R$  zu beziehen, um von der Größe des Raumes unabhängig zu sein. Für Reaktionen ohne Volumenänderung ergibt sich dann Gl. (3-3):

$$r_{A,V}(x,t) = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{1}{V_R} \left( \frac{\partial n_A}{\partial t} + \frac{\partial [n_A \cdot \vec{u}_x]}{\partial x} \right) \quad (3-3)$$

Bei **heterogen katalysierten Reaktionen (Fall 2)** wird häufig die eingesetzte Katalysatormasse als Bezugsgröße gewählt, da man davon ausgeht, dass die Anzahl der aktiven Zentren und somit die Aktivität des Katalysators proportional zu  $m_{\text{Kat.}}$  ist:

$$r_{A,m}(x,t) = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{1}{m_{\text{Kat.}}} \left( \frac{\partial n_A}{\partial t} + \frac{\partial [n_A \cdot \vec{u}_x]}{\partial x} \right). \quad (3-4)$$

Die Gl. (3-2) bis (3-4) können für bestimmte Randbedingungen weiter vereinfacht werden. So entfällt im Fall des **diskontinuierlichen Rührkessels (a)** der Konvektionsterm, und die Gl. (3-2) bis (3-4) vereinfachen sich wie folgt:

$$r_A(t) = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{V_R}{V_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} \quad (3-5)$$

Fall 1a):

$$r_{A,V}(t) = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} \quad (3-6)$$

Fall 2a):

$$r_{A,m}(t) = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{1}{m_{Kat.}} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{V_R}{m_{Kat.}} \cdot \frac{dc_A}{dt} \quad (3-7)$$

Beim **idealen kontinuierlichen Rührkessel (b)** ist aufgrund der Randbedingung der Stationarität  $\frac{\partial n_A}{\partial t} = 0$ . Bei der Änderung von Größen wie der Stoffmenge  $n_A$  in Raumrichtung  $x$  gibt es weiterhin definitionsgemäß nur zwei Zustände:  $n_{A,0}$  vor Eintritt in den Reaktor und  $n_{A,E}$  im Reaktor, sowie nach dem Reaktor. Unter diesen Randbedingungen ergeben sich statt der Differentialgleichungen (3-2) bis (3-4) die folgenden einfachen algebraischen Gleichungen:

$$r_A(x) = \frac{1}{V_A} \cdot \Delta \dot{n}_A \quad (3-8)$$

Fall 1b):

$$r_{A,V}(x) = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{\Delta \dot{n}_A}{V_R} = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{\dot{V} \cdot \Delta c_A}{V_R} = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{\Delta c_A}{\langle \tau \rangle} \quad (3-9)$$

Fall 2b):

$$r_{A,m}(x) = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{\Delta \dot{n}_A}{m_{Kat.}} = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{\dot{V} \cdot \Delta c_A}{m_{Kat.}} = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{V_R \cdot \Delta c_A}{\langle \tau \rangle \cdot m_{Kat.}} \quad (3-10)$$



Die Zielreaktion beinhaltet sowohl einen in homogener Flüssigphase ablaufenden Isomerisierungsschritt, wie auch einen heterogen katalysierten Hydrierschritt. Die Katalysatormenge beeinflusst neben der Geschwindigkeit der Hauptreaktion aufgrund der Hydrieraktivität auch die für die Maillard-Reaktion und andere Nebenreaktionen zur Verfügung stehende Menge an Zuckern und Osylaminen, sowie zusätzlich aufgrund von Adsorptionsvorgängen am Träger auch die in der Lösung zu beobachtende Menge an Braunprodukten. Die Braunprodukte können wiederum durch Fouling die Hydrieraktivität des Katalysators negativ beeinflussen.

Zur Vereinfachung dieser komplexen Zusammenhänge hatten Cararius und Krause darum für jeden untersuchten Katalysatortyp für jeweils einen repräsentativen Katalysator die Katalysatoreinwaage unter Standardbedingungen so gewählt, dass sich möglichst keine Braunprodukte bildeten, bzw. in der Lösung nachweisen ließen. Dies führte durch die relativ hohen Katalysatoreinwaagen vor allem bei Edelmetallkatalysatoren dazu, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht mehr die heterogen katalysierte Hydrierung, sondern der in der Flüssigphase ablaufende Isomerisierungsschritt war. Beim Vergleich verschiedener Katalysatoren war es somit auch nicht angebracht, die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Katalysatormasse zu beziehen. Stattdessen wurden die Volumen-bezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten gemäß der Gl. (3-6) und (3-9) herangezogen.

Bei gleichbleibender Aktivität des Katalysators sollten die Werte für Reaktionsgeschwindigkeiten und Raum-Zeit-Ausbeuten nach einer Einfahrphase ( $\approx 5 < \tau >$ ) in der kontinuierlichen Anlage idealerweise konstant bleiben. Es wurden innerhalb des Standard-Untersuchungszeitraums von 70 h ( $=33,6 < \tau >$ ) jedoch bei praktisch jedem Versuch Aktivitätsänderungen beobachtet. Als Maß hierfür wurde die relative Aktivitätsänderung zwischen dem Zeitpunkt 24 und 70 h eingeführt. Die Differenzbildung wurde so gewählt, dass eine Zunahme der Aktivität zu einem positiven  $\Delta a_{24-70}$  führt und eine Abnahme der Aktivität zu einem negativen  $\Delta a_{24-70}$ :

$$\Delta a_{24-70} = 100 \cdot \frac{r_i(70\text{ h}) - r_i(24\text{ h})}{r_i(24\text{ h})} \quad (3-11)$$

Sämtliche bisher beschriebene Bewertungskriterien sind in Tab. 3-4 zusammengefasst.

Tab. 3-4: Bewertungskriterien bei den bisherigen Untersuchungen.

Umsatz n-Dodecylamin	$U_{DA}(t) = \frac{c_{DA,0} - c_{DA}(t)}{c_{DA,0}}$	$c_{i,0}$ : Ausgangs-Konzentration der Komponente i
Produktselektivität	$S_P(t) = \frac{c_P(t)}{c_{0,DA} - c_{DA}(t)}$	$c_i(t)$ : Konzentration der Komponente i zur Zeit $t^1$
Produktausbeute	$A_P(t) = \frac{c_P(t)}{c_{0,DA}}$	$\sum A_P$ : Summe der Produktausbeuten
produktbezogener Umsatz Isomaltulose	$U_{IMU,P}(t) = \frac{\sum c_P}{c_{IMU,0}}$	$m_{Kat.}$ : Katalysator-Trockenmasse
Differenz aus $U_{DA}$ und Gesamt-Produktausbeute	$\Delta UA = U_{DA} - \sum A_P$	$\langle \tau \rangle$ : mittlere Verweilzeit
Anfangsaktivität	$A_0(i) = \frac{1}{V_i} \cdot \left( \frac{dc_i}{dt} \right)_{1h < t < 4h}$	$V_R$ : Reaktionsvolumen
mittlere Verweilzeit	$\tau = \frac{V_R \cdot \rho_{PL}}{\dot{m}_{PL}}$	$\rho_{PL}$ : Dichte der Produktlösung
Reaktionsgeschwindigkeit von n-Dodecylamin	$r_{V,DA}(t) = \frac{c_{DA,0} - c_{DA}(t)}{\langle \tau \rangle}$	$\dot{m}_{PL}$ : Massenstrom der Produktlösung
Raum-Zeit-Ausbeute der Produkte	$RZA_{V,P}(t) = \frac{c_P(t) - c_{P,0}}{\langle \tau \rangle}$	
Kat.-Massen-bezogene Reaktionsgeschwindigkeit von n-Dodecylamin	$r_{V,DA}(t) = \frac{V_R \cdot (c_{DA,0} - c_{DA}(t))}{\langle \tau \rangle \cdot m_{Kat.}}$	
Kat.-Massen-bezogene Raum-Zeit-Ausbeute der Produkte	$RZA_{m,P}(t) = \frac{V_R \cdot (c_P(t) - c_{P,0})}{\langle \tau \rangle \cdot m_{Kat.}}$	
relative Aktivitätsänderung	$\Delta a_{24-70} = 100 \cdot \frac{r_i(70h) - r_i(24h)}{r_i(24h)}$	

<sup>1</sup> In der Batch-Anlage ist üblicherweise  $t = 24$  h.

Da mit der eingesetzten Analytik die Konzentrationen von Isomaltulose und der während der Reaktion entstehenden Zucker und Zuckeralkohole nicht erfasst werden konnten, sind die berechneten Produktselektivitäten und Ausbeuten immer auf die umgesetzte bzw. eingesetzte Menge an n-Dodecylamin bezogen.

Aus diesem Grund ist die Bestimmung von Produktselektivitäten bei Ansätzen mit einem Überschuss an n-Dodecylamin nicht möglich, da die Selektivität definitionsgemäß immer auf die im stöchiometrischen Unterschuss eingesetzte Komponente bezogen ist.

Bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin sind die Produkt-Anfangsaktivitäten und Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte generell zuverlässigere Bewertungskriterien als die Anfangsaktivität und Reaktionsgeschwindigkeit des n-Dodecylamins, da dieses auch in Nebenreaktionen zu analytisch nicht erfassbaren Produkten abreagiert.

### 3.2.4 Reaktionsmechanismus

#### 3.2.4.1 Mechanismus zur Bildung des Hauptprodukts

Da bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose (**7**) mit n-Dodecylamin als Hauptprodukt DIA-1 (**16**) gebildet wird, muss es im Verlauf der Reaktion zu einer Isomerisierung kommen, wofür zwei mechanistische Vorschläge existieren (Abb. 3-1, Reaktionswege **(A)** und **(B)**).

Nach Schüttenhelm verläuft die Isomerisierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt über durch Adsorption oder Komplexierung aktiviertes N-n-Dodecylisomaltulosylamin-2 (**8/9**) am Raney-Nickel-Katalysator ab. Es wird N-n-Dodecylisomaltulosylamin-1 (**14/15**) gebildet, welches schließlich zum Hauptprodukt DIA-1 (**16**) reduziert wird (Abb. 3-1, Reaktionsweg **(A)**) [29]. Dieser Reaktionsmechanismus steht vor dem Hintergrund einer Gegenüberstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten von Zuckerhydrierung (Isomaltulose (**7**) zu Isomalt (**42**)), und reduktiver Aminierung (vgl. Abschnitt (4)), wonach freier Zucker unter den Bedingungen des Reduktionsschrittes praktisch sofort zum Zuckeralkohol hydriert werden müsste [29].

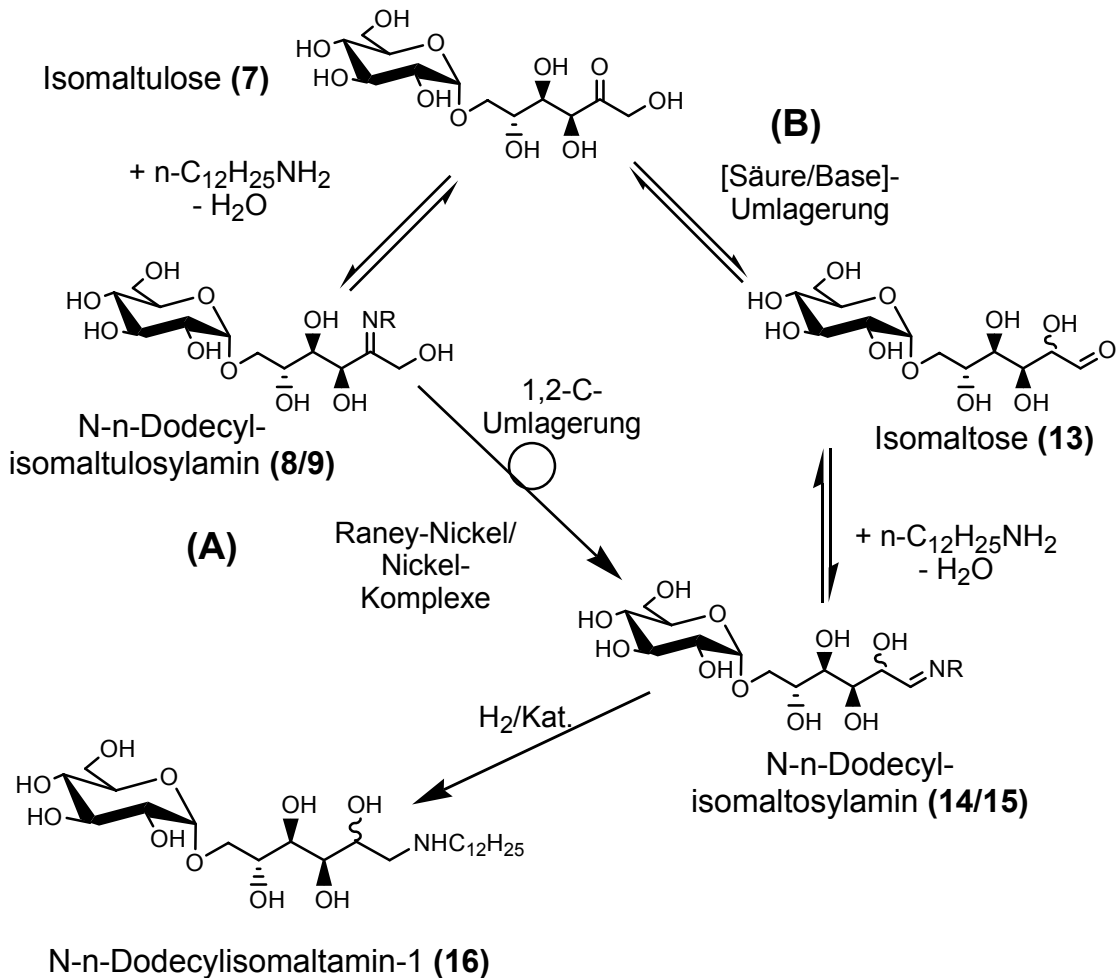


Abb. 3-1: Mögliche Reaktionsmechanismen der Bildung des Hauptproduktes DIA-1 (**16**) bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose (**7**) mit n-Dodecylamin (auf die Darstellung der cyclischen Tautomeren wurde aus Gründen der besseren Übersicht verzichtet) [29; 44].

Cartarius schlägt einen Mechanismus vor, wonach das während der Osylaminreaktion aus n-Dodecylamin und Isomaltulose (**7**) gebildete N-n-Dodecylisomaltulosylamin-2 (**8/9**) im Reduktionsschritt hydrolysiert und als geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine Säure/Base-katalysierte Ketose/Aldose-Umlagerung von freier Isomaltulose (**7**) zu Isomaltose (**13**) nach LdBvE erfolgt. Isomaltose (**13**) kann mit n-Dodecylamin N-n-Dodecylisomaltulosylamin-1 (**14/15**) bilden, welches schließlich wiederum zum Hauptprodukt DIA-1 (**16**) reduziert wird (Abb. 3-1, Reaktionsweg **(B)**) [44].

Grundlage für den von Cartarius aufgestellten Mechanismus **(B)** ist die Beobachtung, dass die Hydrierung des Zuckers zum Zuckeralkohol unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung deutlich langsamer erfolgt, als bei Abwesenheit eines Aminierungsmittels (vgl. Abschnitt 3.2.5). Im Folgenden werden einige Indizien aufgeführt, die für einen homogen ablaufenden Mechanismus gemäß **(B)** sprechen:

- Bei der Verwendung von Isomaltose statt Isomaltulose nimmt die DIA-1-Bildungsgeschwindigkeit sowohl mit dem Raney-Nickel-Katalysator als auch mit dem Palladium/Aktivkohle-Katalysator jeweils um den Faktor 2,2 zu; dies bedeutet, dass kein spezifischer Einfluss des Katalysators bzw. des Aktivmetalls bei der Isomerisierung zum Tragen kommt.
- Beim Wechsel vom Katalysatorsystem Raney-Nickel zum System Palladium/Aktivkohle steigt die DIA-1-Bildungsgeschwindigkeit etwa um den Faktor 8; unterschiedliche Aktivkohleträger haben praktisch keinen Einfluss auf die DIA-1-Bildungsgeschwindigkeit.
- Durch Isomerisierungsexperimente unter nicht-reduzierenden Bedingungen konnte gezeigt werden, dass die Isomerisierungs-Geschwindigkeit von Isomaltulose zu Isomaltose bei pH 11 und 50 °C mit der DIA-1-Bildungsgeschwindigkeit bei Verwendung eines Palladium/Aktivkohle-Katalysators weitgehend übereinstimmt; dies deutet darauf hin, dass es sich bei der Isomerisierung um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt.
- Innerhalb einer Untersuchung werden sowohl Isomaltulose als auch Isomaltose unter Neutralbedingungen (Einstellen auf pH 7 mit Phosphorsäure) an Palladium/Aktivkohle der reduktiven Aminierung unterworfen; dabei erfolgt die Neutralisation einmal zu Beginn der Osylaminreaktion („a priori“) und einmal nach der Osylaminreaktion, d. h. vor der Hydrierung („a posteriori“). In allen Fällen ist die Bildungsgeschwindigkeit von DIA-1 im Neutralen geringer als unter Standardbedingungen (pH 11).

Ausgehend von Isomaltulose ist die Bildungsgeschwindigkeit von DIA in beiden Fällen (a priori und a posteriori) gleich langsam. Dagegen ist die DIA-Bildungsgeschwindigkeit ausgehend von Isomaltose bei der Neutralisation a posteriori deutlich höher als bei der Neutralisation a priori. Dieses Verhalten lässt sich mit Mechanismus **(B)** begründen: Die Addition von n-Dodecylamin an den Zucker verläuft im alkalischen Medium schneller als im Neutralen; gleiches gilt für die Ketose/Aldose-Umlagerung nach LdBAvE. Im Falle der Isomaltose wird die Addition zum Dodecylisomaltulosylamin-1 nur bei der Neutralisation a priori stark verlangsamt, während sich bei der Neutralisierung a posteriori das Dodecylisomaltulosylamin-1 im Alkalischen noch vergleichsweise schnell bilden und dann im Neutralen zum DIA-1 hydriert werden kann. Im Falle der Isomaltulose gilt für die Osylaminbildung zwar das gleiche, jedoch wird das hierbei gebildete N-n-Dodecylisomaltulosylamin-2 aus sterischen Gründen nur sehr langsam hydriert. Die oben angesprochene Isomerisierungs-Reaktion, die auf dem Weg **(B)** zur Bildung von DIA-1 führt, läuft im Neutralen sehr viel langsamer ab. Die DIA-Bildungsgeschwindigkeit wird bei Verwendung von Isomaltulose in beiden Fällen (a priori und a posteriori) sowohl durch den Isomerisierungsschritt Isomaltulose zu Isomaltose als auch durch den Additionsschritt n-Dodecylamin an Isomaltose beeinflusst, die in beiden Fällen bei pH 7 ablaufen und somit gegenüber den Standardbedingungen stark verlangsamt sind.

Unter Standardbedingungen (pH 11) wird somit für die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin ein Mechanismus gemäß **(B)** angenommen. Bei Durchführung der reduktiven Aminierung unter Neutralbedingungen wird der Mechanismus wesentlich komplizierter, da Isomerisierung und Addition nun stark verlangsamt ablaufen. Selbst wenn statt Isomaltulose Isomaltose verwendet wird und die Neutralisation erst nach der Osylaminreaktion erfolgt (a posteriori), ist die Bildungsgeschwindigkeit von DIA-1 geringer als bei pH 11.

Als mögliche Gründe hierfür könnten die im Neutralen langsamer ablaufende Ringöffnung des Osylamins zum offenkettigen Imin vor der Hydrierung oder auch eine Änderung der Polarisierung der Katalysatoroberfläche mit veränderten katalytischen Eigenschaften verantwortlich sein.

### 3.2.4.2 Kinetisches Modell

Für die mathematische Modellierung der Reaktion wurde das Gesamt-Reaktionsschema (Abb. 2-22) vereinfacht, so dass die wichtigsten analytisch erfassbaren Komponenten und ihre Bildungswege beschrieben werden. Ausgehend von dem in Abb. 3-2 dargestellten Reaktionsschema ließen sich sowohl für den diskontinuierlichen wie auch für den kontinuierlichen Rührkesselreaktor Bilanzgleichungen aufstellen, denen jeweils ideales Rührkessel-Verhalten zugrunde liegt.

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden iterativ an die experimentellen Daten eines Reaktionsansatzes mit 90 °C und  $c(\text{IMU})/c(\text{DA}) = 1$  angepasst. Mit den so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 3-5) könne unter Vernachlässigung der Desaktivierung die Konzentrationsverläufe im Batch-Reaktor sowie die Konzentrationen in der kontinuierlichen Anlage in guter Übereinstimmung mit experimentell entwickelten Werten beschrieben werden [44, 56].

Tab. 3-5: Durch numerische Lösung des Differentialgleichungssystems erhaltene Geschwindigkeitskonstanten für das vereinfachte Reaktionsschema in Abb. 3-8 (Reaktionsbedingungen: 90 °C, 150 bar,  $c(\text{IMU})/c(\text{DA}) = 1$ ; Kat.: Pd/C).

$k_1$	3,05 h <sup>-1</sup>	$k_5$	17,4 h <sup>-1</sup>
$k_{-1}$	5,0 h <sup>-1</sup>	$k_6$	8,0 L h <sup>-1</sup> mmol <sup>-1</sup>
$k_2$	42 h <sup>-1</sup>	$k_7$	4,0 h <sup>-1</sup>
$k_{-2}$	10 h <sup>-1</sup>	$k_8$	80 h <sup>-1</sup>
$k_3$	8,0 L h <sup>-1</sup> mmol <sup>-1</sup>	$k_9$	8,0 L h <sup>-1</sup> mmol <sup>-1</sup>
$k_4$	4,0 h <sup>-1</sup>	$k_{10}$	4,0 h <sup>-1</sup>
$k_{\text{IM}}$	0,32 h <sup>-1</sup>	$k_{\text{M}}$	0,017 L h <sup>-1</sup> mmol <sup>-1</sup>

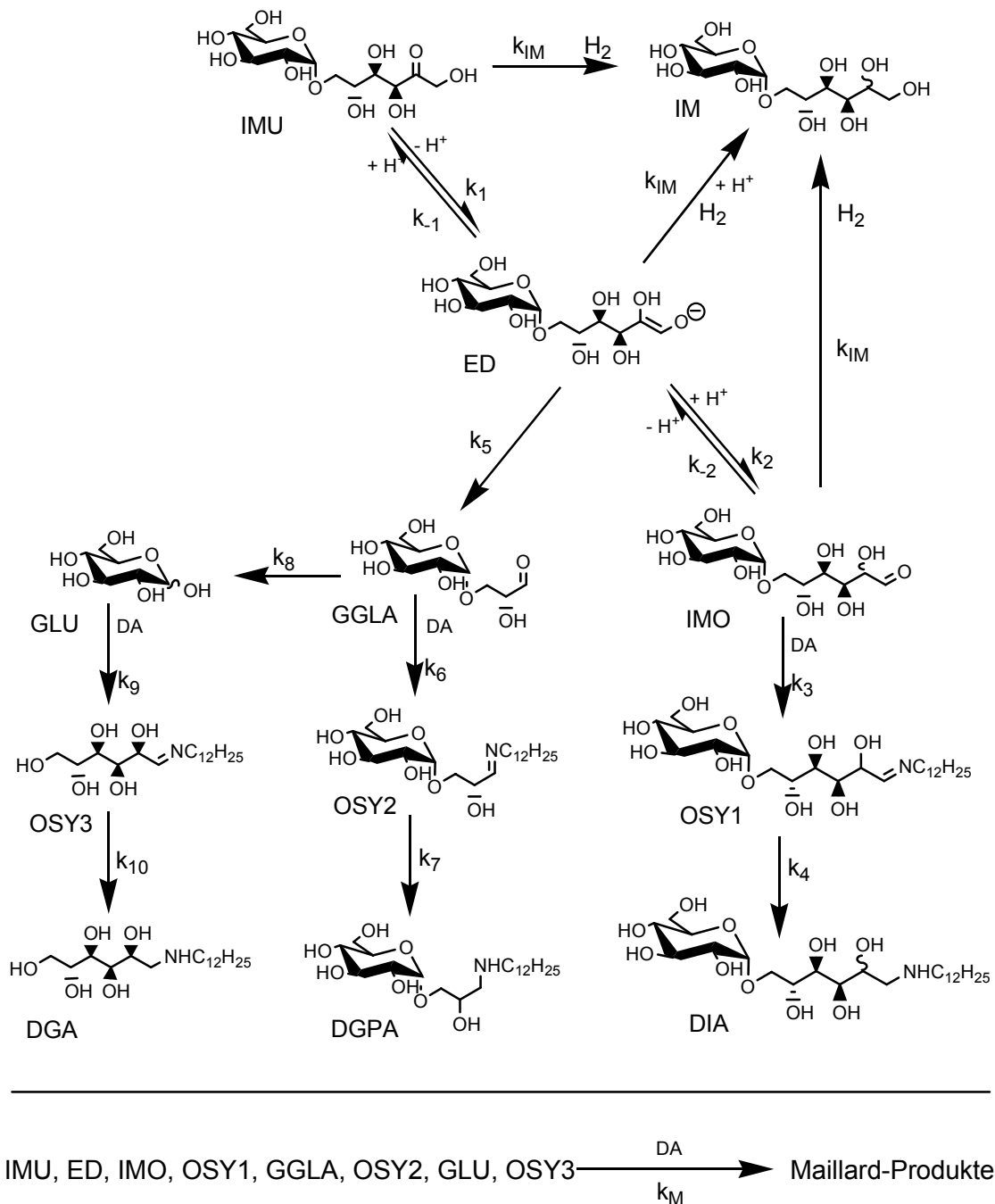


Abb. 3-2: Vereinfachtes Reaktionsschema für die mathematische Modellierung der Kinetik.

Der langsamste Schritt in der Reaktionsfolge ist die Bildung des Endiolats ( $k_1$ ), dicht gefolgt von der Hydrierung ( $k_4$ ,  $k_7$  und  $k_{10}$ ). Dementsprechend kann bei einem Wechsel des Katalysatorsystems auch die Hydrierung zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden, wie dies bei Raney-Nickel der Fall ist.



### 3.2.5 Hauptproblematik

Beim wiederholten Einsatz eines Raney-Nickel-Katalysators in einer Reihe von Batch-Ansätzen wurde kein stationäres Aktivitäts- und Selektivitätsniveau erreicht, sondern es erfolgte eine Abnahme der Katalysatoraktivität [29]. Cartarius konnte zeigen, dass für den Aktivitätsverlust zum großen Teil im Lauf der Hydrierung durch Parallelreaktionen nach Maillard gebildete Braunprodukte verantwortlich sind, die die Katalysatoroberfläche mit einer Fouling-Schicht belegen [44].

Voruntersuchungen zur Kinetik der Braunproduktbildung zeigten, dass deren Bildung durch hohe Eduktkonzentrationen, hohe Temperaturen und hohe pH-Werte begünstigt wird. Zu niedrige Eduktkonzentrationen und Temperaturen führen jedoch zu einer mit Blick auf die Wirtschaftlichkeit zu geringen Bildung an Zielprodukten. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden zunächst verschiedene Strategien erarbeitet:

- Durchführen der reduktiven Aminierung bei pH 7.
- Auffinden eines wesentlich aktiveren Katalysators als Ra-Ni.
- Auffinden eines Katalysators, der gegenüber dem Fouling-Prozess unempfindlich ist (keine oder nur geringe Adsorption von Braunprodukten).
- Regenerierung des desaktivierten Katalysators durch Spülprozesse.

Unter Neutralbedingungen wurden in Batch-Untersuchungen mit dem Raney-Nickel-Referenzkatalysator zwar bei 50 °C praktisch keine Braunprodukte gebildet, aber auch die Aktivität bezüglich der Zielprodukte lag auf einem zu niedrigen Niveau. Es wurde auch kein anderer Katalysator gefunden, der bei pH 7 eine ausreichende Aktivität aufweist. Ein Grund dafür ist die durch Ammoniumsalz-Bildung deutlich geringere Nucleophilie von n-Dodecylamin bei pH 7. Liegt n-Dodecylamin bei pH 11 noch zu 99,6 % in freier Form vor, so liegt bei pH 7 das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite des Ammoniumsalzes (nur noch 2,5 % freies Amin).

Im Rahmen der Untersuchungen konnte weiterhin festgestellt werden, dass für die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei pH 7 auch mechanistische Gründe verantwortlich sind (siehe Abschnitt 3.2.4). Diese Strategie zur Vermeidung der Braunproduktbildung scheidet somit aus.

Die Katalysator-Reihenuntersuchung war in der Hinsicht erfolgreich, dass ein wesentlich aktiveres und selektiveres Katalysatorsystem gefunden wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im Folgenden kurz dargestellt.

### 3.2.6 Katalysator-Reihenuntersuchung

Bei einer Reihenuntersuchung kommerziell erhältlicher Hydrierkatalysatoren wurden verschiedene Raney-Katalysatoren (Ra-Ni verschiedener Hersteller, dotierte Ra-Nickel und Raney-Co), Edelmetall- (Rh/C, Pd/C und Pt/C), Nickelträgerkatalysatoren sowie Kupfer- und Kupferchromoxid-Katalysatoren im Batch-Reaktor auf ihre Performance bei der reduktiven Aminierung untersucht.

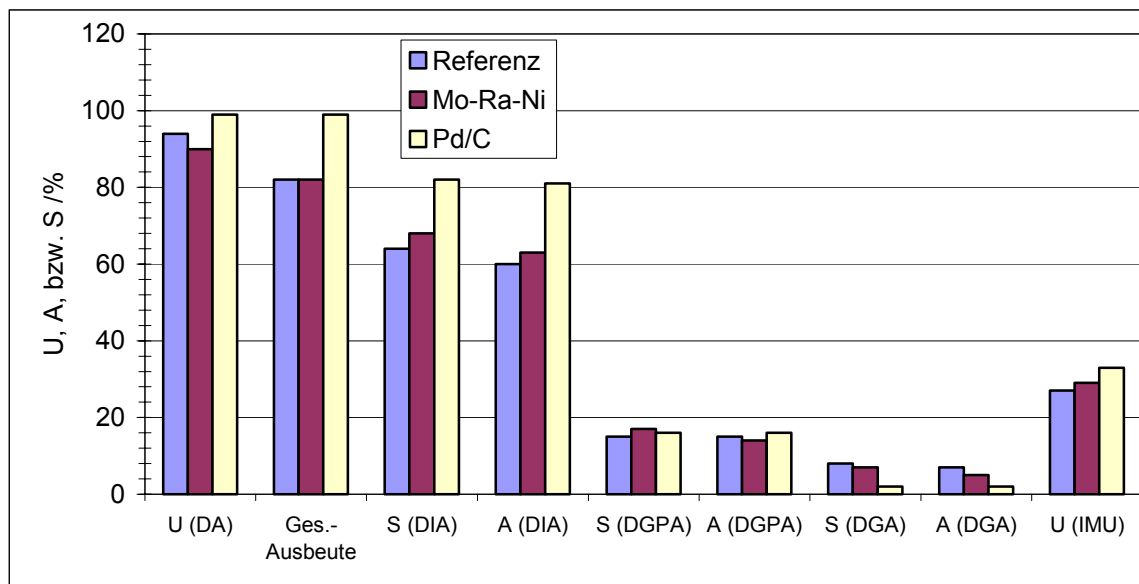


Abb. 3-3: Vergleichsparameter der besten Katalysatoren im Katalysator-Reihenuntersuchung.  
 Reaktionsbedingungen:  $p(\text{H}_2) = 150 \text{ bar}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{IMU/DA} = 3 \text{ mol mol}^{-1}$ ,  $m_{\text{Kat.}} = 15 \text{ \% (g}_{\text{Kat.}} \text{ g}_{\text{IMU}}^{-1})$  für Raney-Ni bzw.  $4 \text{ \% (g}_{\text{Kat.}} \text{ g}_{\text{IMU}}^{-1})$  für Pd/C.

Es stellte sich heraus, dass Aktivkohle-geträgerte Palladium-Suspensions-Katalysatoren insgesamt das höchste Selektivitäts- und Aktivitätsniveau besitzen (Pd-Gehalt: 5 % ( $\text{g g}^{-1}$ )). Von den untersuchten Raney-Katalysatoren zeigte ein Mo-dotierter Ra-Ni-Katalysator die beste Performance. In Abb. 3-3 sind die Vergleichsparameter dieser Katalysatoren gegenübergestellt.

Diese drei Katalysatoren wurden auch in der kontinuierlichen Hydrieranlage getestet. Innerhalb des Untersuchungszeitraums von ca. 70 h zeigte auch hier der Pd/C-Katalysator die höchste Aktivität und Stabilität (Abb. 3-4). Innerhalb des Untersuchungszeitraums zeigte der Pd/C-Katalysator auch bei Temperaturen oberhalb 75 °C die größte Stabilität.

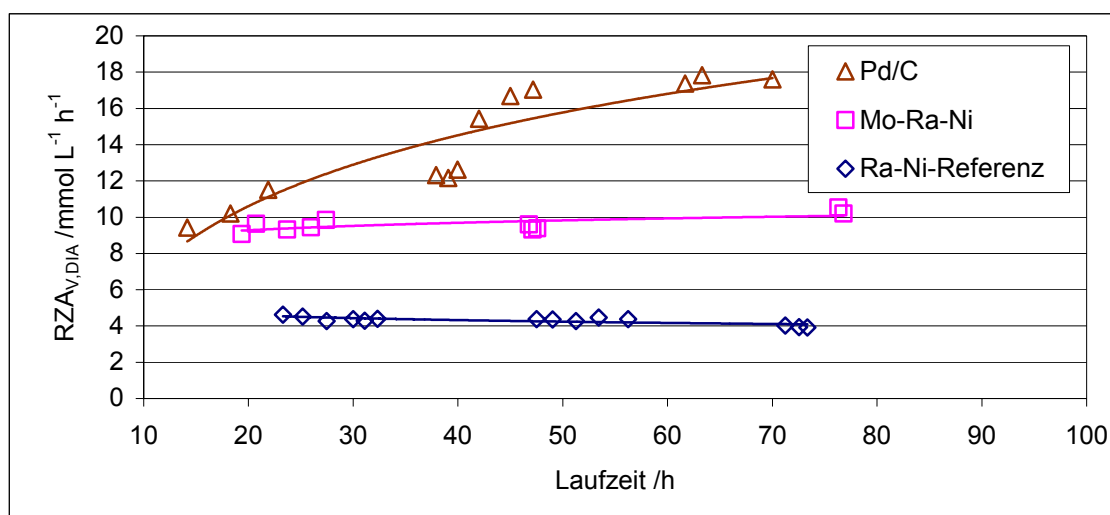


Abb. 3-4: Verlauf der RZA des Hauptproduktes DIA im Untersuchungszeitraum;  $T = 75\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 150\text{ bar}$ ,  $\text{IMU/DA} = 3,4\text{ mol mol}^{-1}$ ,  $m_{\text{Kat.}} = 10\text{ g}$  für Raney-Ni bzw.  $5,0\text{ g}$  für Pd/C.

Ausgehend von diesen Untersuchungsergebnissen erfolgten weitere Untersuchungen praktisch ausschließlich mit dem Pd/C-Katalysator. Mit diesem Katalysator konnte zudem aufgrund der hohen Aktivität auch bei höheren DA-Konzentrationen (molares Eduktverhältnis  $\text{IMU/DA} = 1,5$ ) noch ein annähernd quantitativer Umsatz von DA erzielt werden, wodurch sich die Produkt-Ausbeute bezüglich eingesetztem Zucker ebenfalls stark erhöht.

Als Grund für die deutlich bessere Performance des Pd/C-Katalysators wurde neben der höheren Hydrieraktivität auch die größere spezifische Oberfläche und damit höhere Adsorptionskapazität für Braunprodukte genannt.

### 3.2.7 Regenerierungsversuche

Auch der Pd/C-Katalysator zeigt über einen längeren Untersuchungszeitraum eine unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu schnelle Abnahme der Hydrieraktivität. So nimmt die Aktivität bezüglich DIA unter Standardbedingungen (IMU/DA = 1,5; 75 °C) innerhalb von etwa 400 h um ca. 50 % ab (Abb. 3-5).

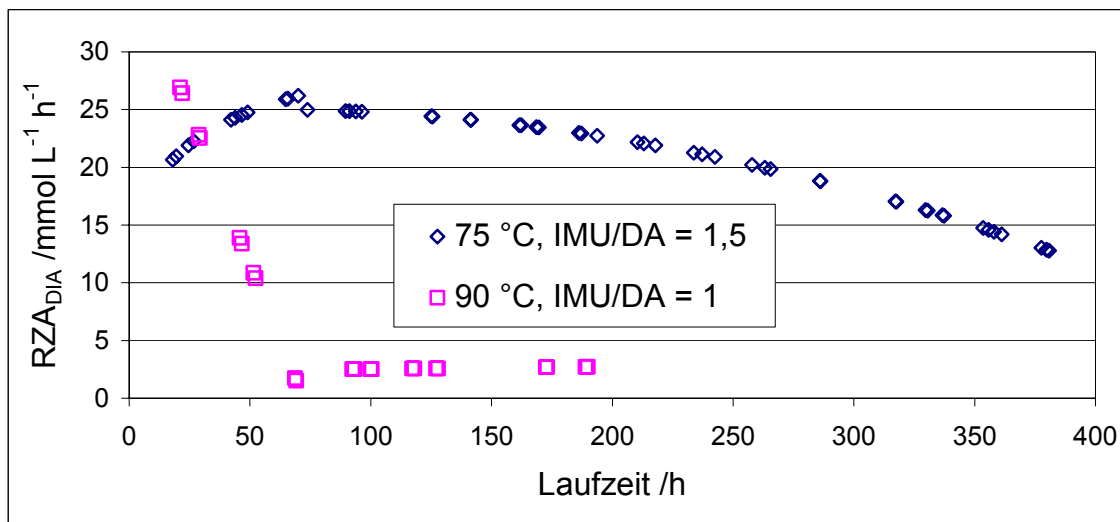


Abb. 3-5: Zeitlicher Verlauf der DIA-Raum-Zeit-Ausbeuten bei Langzeituntersuchungen in der kontinuierlichen Hydrieranlage; 150 bar; Kat.: 5 g Pd/C.

Anhand der Langzeituntersuchungen ist auch zu sehen, dass der im Großteil der Versuch gewählte Untersuchungszeitraum von 70 h unter bestimmten Umständen für eine Beurteilung des Stabilitätsverhaltens eines Katalysators nicht ausreicht. So beginnt die Desaktivierungsphase bei Pd/C unter Standardbedingungen erst nach ca. 100 h Laufzeit. Zuvor wird, wie bereits beschrieben, sogar ein Zeitraum steigender Aktivität betrachtet. Als Grund hierfür wurden Formierungs- und Einfahr-Prozesse angenommen.

Unter Stressbedingungen ( $IMU/DA = 1$ ;  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) entfällt diese Einfahrphase und der Katalysator unterliegt einer sehr schnellen Desaktivierung. Die Aktivität nimmt bereits innerhalb einer Laufzeit von 75 h um ca. 90% ab und bleibt dann auf diesem niedrigen Niveau in etwa konstant (Abb. 3-5).

Da Strategien zur Vermeidung der Braunproduktbildung aufgrund des Mechanismus der Hauptreaktion wenig erfolgversprechend scheinen; wurden gegen Ende des Vorgänger-Projekts auch einige Versuche zur Regenerierung des Katalysators durch Spülprozesse unternommen. Die Versuche fanden dabei als sogenannte Stresstests unter Bedingungen statt, die im Vergleich zu den Standard-Bedingungen zu einer schnelleren Desaktivierung führten und so die Versuchslaufzeit verkürzten. Die Reaktionsbedingungen für die Stresstests sind in Tab. 4-3 angegeben.

Ein erster Spülversuch fand mit dem Reaktions-Lösungsmittelgemisch 2-Propanol/Wasser ( $1\text{ L L}^{-1}$ ) statt. Hier konnte durch ein mehrstündiges Spülen jedoch keine Regenerierung erreicht werden.

Aus Vorversuchen ist bekannt, dass es sich bei den Braunprodukten überwiegend um unpolare polymere Verbindungen handelt. Daher wurde untersucht, ob auch das stark unpolare Edukt n-Dodecylamin regenerierend wirken kann. Als eigentliches Spülmittel wurde dabei die DA-Eduktlösung ( $0,186\text{ mol L}^{-1}$  DA in 2-Propanol/Wasser ( $1\text{ L L}^{-1}$ )) verwendet.

Am DIA-Reaktionsgeschwindigkeits-Verlauf in Abb. 3-6 wird deutlich, dass mit DA-Lösung tatsächlich eine Regenerierung des Katalysators erreicht wird, da sich nach jeder der beiden Spülphasen das ursprüngliche Aktivitätsniveau wieder einstellt. Gleichzeitig ist aber auch zu sehen, dass die Desaktivierung zunehmend schneller erfolgt. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die adsorbierten Braunprodukte nur unvollständig entfernt werden und nach einer Spülphase nicht wieder die ursprüngliche Adsorptionskapazität zur Verfügung steht.

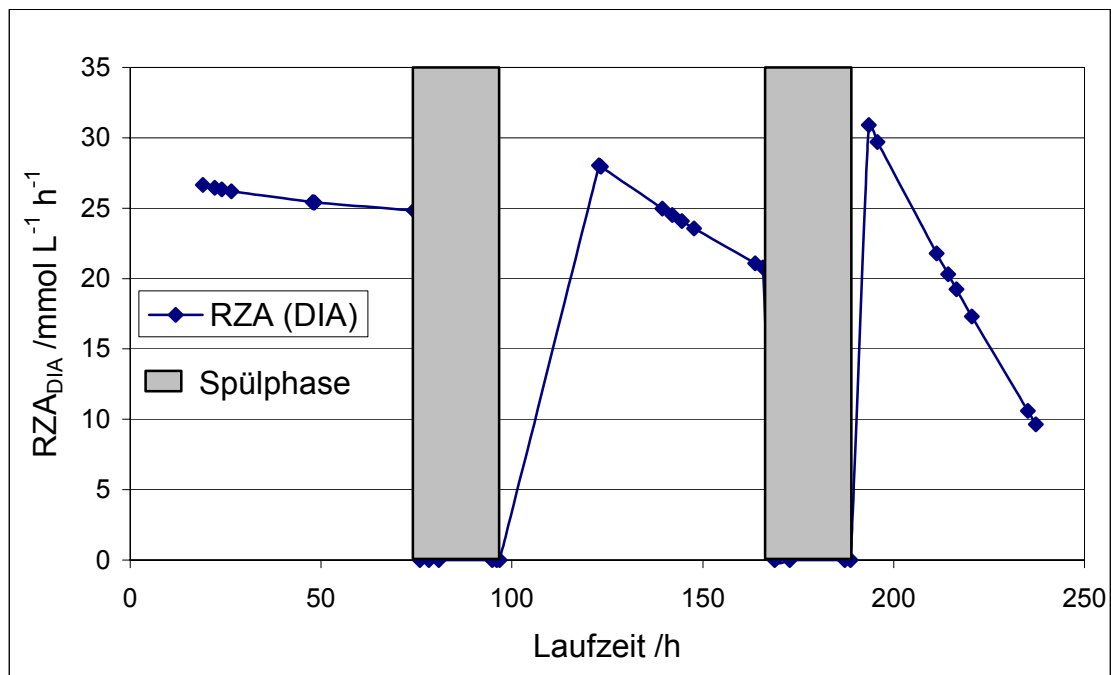


Abb. 3-6: DIA-Reaktionsgeschwindigkeits-Verlauf bei einem Spülversuch mit DA-Lösung (186 mmol L<sup>-1</sup> in 2-Propanol/Wasser (1 L L<sup>-1</sup>) als Spülmittel; 90 °C; IMU/DA = 1 mol mol<sup>-1</sup>.

### 3.3 Aufgabenstellung

Das langfristige Ziel des Forschungsprojektes ist die Entwicklung eines technischen Verfahrens zur Herstellung von Tensiden durch die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit Fettamin-Gemischen und Wasserstoff.

Diese Arbeit soll die chemisch-technologischen Grundlagen für den Betrieb einer Pilotanlage liefern. Von fundamentaler Bedeutung ist hierbei der eingesetzte Katalysator, da er mit seiner Performance die Geschwindigkeit der Hauptproduktbildung sowie die Selektivität der Reaktion bestimmt. Diese Parameter bilden die Grundlage für das Design und die Auslegung des Reaktors sowie für die Auslegung der Anlagenteile zur Nebenproduktabtrennung, bzw. Produktaufarbeitung. Die Wahl eines geeigneten Katalysators hat somit elementaren Einfluß auf sämtliche Überlegungen zur Wirtschaftlichkeit eines technischen Syntheseverfahrens.

Insbesondere soll versucht werden, Bedingungen zu erarbeiten, unter denen die reduktive Aminierung von Isomaltulose zur Herstellung von Tensiden auf einem ökonomisch interessanten Niveau der Raum-Zeit-Ausbeute möglich ist. Zentraler Punkt hierfür ist die Lösung der Katalysator-Desaktivierungsproblematik.

Für die Untersuchungen stehen ein diskontinuierlicher Hydrierautoklav sowie eine kontinuierliche Hydrieranlage aus dem Vorgängerprojekt zur Verfügung. Mit der existierenden Analytik können die wichtigsten amphiphilen und hydrophoben Bestandteile des Reaktionsgemisches (das Edukt n-Dodecylamin sowie die aminierten Produkte) quantitativ erfasst werden. Diese Analytik soll so erweitert werden, dass auch die hydrophilen Substanzen im Reaktionsgemisch (das Edukt Isomaltulose, Zuckerfragmente, sowie Zuckeralkohole als Produkte der Direkthydrierung) erfasst werden können. Dies soll insbesondere das Verständnis der Vorgänge bei der Gesamtreaktion erweitern sowie die Verbesserung und des kinetischen Modells ermöglichen.

Zur Lösung der Desaktivierungsproblematik sollen verschiedene Strategien verfolgt werden. Es soll untersucht werden, ob eine Regenerierung des deaktivierten Katalysators und damit verbunden eine Erhöhung der Katalysatorstandzeit durch Spülphasen (ex situ-Regenerierung) oder durch Veränderungen im Lösungsmittelgemisch (in situ-Regenerierung) möglich ist. Weiterhin sollen verschiedene Palladium-Katalysatoren mit Trägern unterschiedlicher Polarität und Acidität, die in vorangegangenen diskontinuierlichen Versuchen eine gute Performance gezeigt haben, in der kontinuierlichen Hydrieranlage auf ihre Langzeitstabilität hin untersucht werden.

Schließlich sollen auf der Basis der gewonnenen Erkenntnisse das mathematische Modell verbessert und das bestehende Verfahrenskonzept weiterentwickelt werden.

## 4 Experimenteller Teil

In den folgenden Kapiteln werden die beiden verwendeten Versuchsanlagen zur reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin sowie die HPLC-Analytik vorgestellt. Weiterhin wird auch auf Reaktionsbedingungen, -durchführung und Bewertungskriterien eingegangen.

### 4.1 Versuchsanlagen

Im Rahmen des in Abschnitt 3 geschilderten vorangegangenen Projekts wurden zwei Versuchsanlagen zur reduktiven Aminierung aufgebaut. Diese Anlagen wurden auch im Rahmen dieses Projekts genutzt und weiter optimiert.

#### 4.1.1 Diskontinuierliche Hydrieranlage

Zum schnellen Informationsgewinn steht eine diskontinuierliche (Batch-) Anlage zur Verfügung. Diese Anlage ist ideal geeignet für den Vergleich verschiedener Katalysatoren, orientierende Untersuchungen zu den Reaktionsparametern, reaktionsmechanistische Untersuchungen und zur Herstellung von repräsentativem Produktgemisch im Gramm-Maßstab.

Die diskontinuierliche Hydrieranlage besteht aus einem Hydrier-Autoklav aus Edelstahl, der über einen magnetisch gekoppelten Rührer und eine externe Ölbadbeheizung verfügt. Die Gasversorgung mit Wasserstoff und Stickstoff erfolgt durch zwei Druckgasflaschen über einstellbare Druckminderer. Ausgelegt ist die Apparatur für einen Maximaldruck von 250 bar und eine Temperatur von 100 °C, wobei der Druck und die Temperatur durch ein Manometer und ein Thermoelement im Reaktor gemessen werden und eine Berstscheibe mit einem Ansprechdruck von 250 bar zur Sicherheit installiert ist.



Die Probenahme während der Reaktion erfolgt über eine mit einem Sintermetallfilter (2  $\mu\text{m}$ ) versehene Edelstahlkapillare mit Feindosierventil. Ursprünglich standen zwei Reaktoren mit 113 bzw. 540 mL Volumen zur Verfügung.

Ein weiterer Reaktor mit einem Volumen von 540 mL steht alternativ zu Verfügung, um größere Mengen des Produktgemisches herzustellen. In Abb. 4-1 ist das Fließbild der diskontinuierlichen Hydrierapparatur dargestellt.

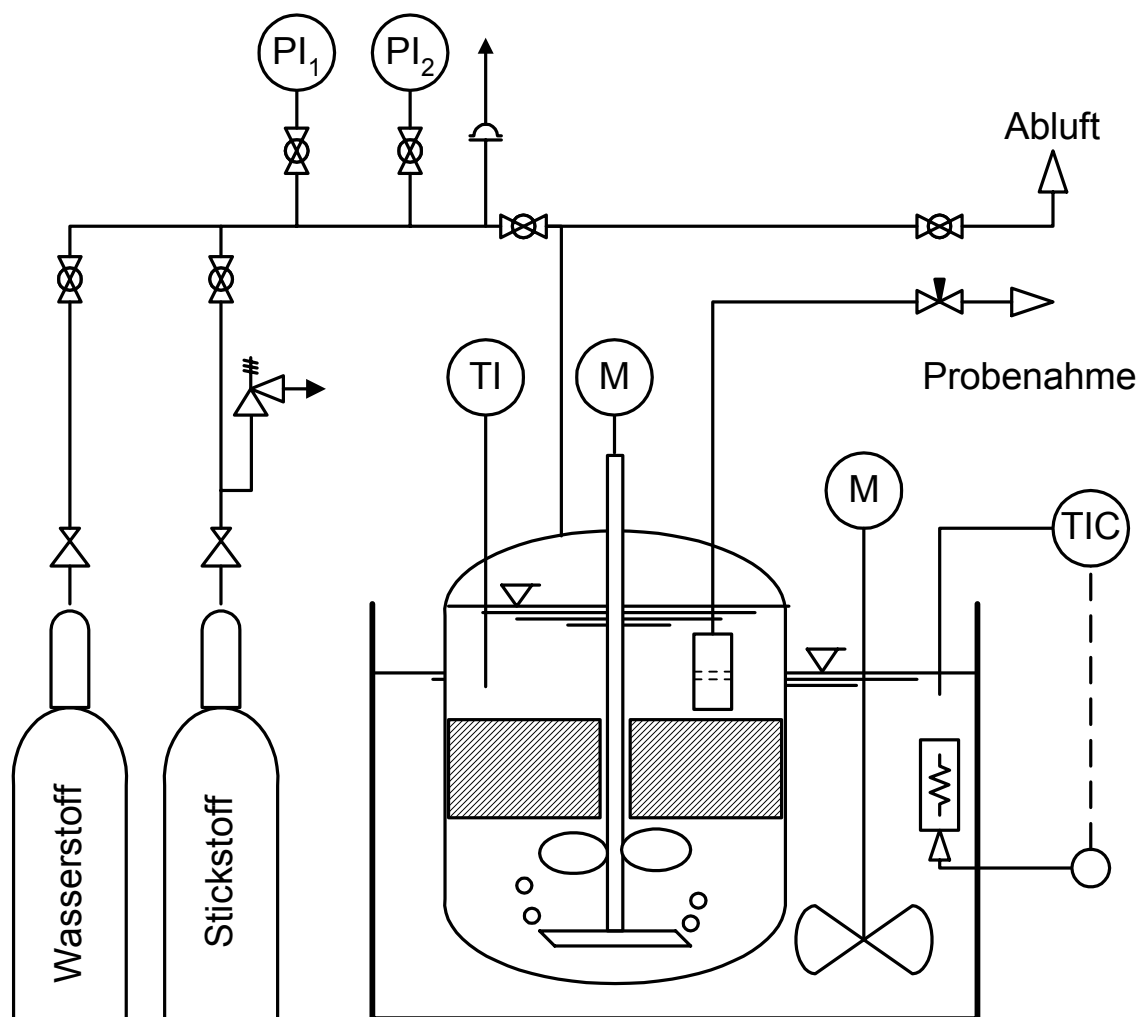


Abb. 4-1: Fließbild der diskontinuierlichen Hydrieranlage, Erläuterung siehe Text.

### 4.1.2 Kontinuierliche Hydrieranlage

Die zweite Anlage kann kontinuierlich betrieben werden und ist für den unbeaufsichtigten Betrieb automatisiert. Mit dieser Anlage ist es möglich die Reaktionsgeschwindigkeit direkt zu bestimmen und den Reaktionsparametern zuzuordnen. Damit eignet sie sich ideal für die kinetische Auswertung der Versuche. Durch die Automatisierung bietet die Anlage außerdem die Möglichkeit Langzeituntersuchungen der Katalysatoren durchzuführen. So lassen sich Aussagen über die Katalysatordesaktivierung und Reaktivierungskonzepte machen.

#### 4.1.2.1 Hardware

Die kontinuierliche Apparatur besitzt als zentrales Element einen Differentialkreislaufreaktor, der wahlweise für den Betrieb mit Festbett und mit Suspensionskatalysator umgebaut werden kann. Für den Festbettbetrieb werden in der unteren Reaktorhälfte zwei Körbe für die Katalysator-Pellets eingesetzt, während die obere Katalysatorhälfte dazu dient die Reaktionslösung mit Wasserstoff zu sättigen und keine Gasblasen an die Katalysatorpartikel gelangen zu lassen. Bei dieser Betriebsweise wird der äußere Kreislaufstrom durch eine Membranpumpe mit vorgeschaltetem Filter aufrechterhalten, deren Förderleistung, und damit das Kreislaufverhältnis, über den Kolbenhub eingestellt werden kann. In der oberen Reaktorhälfte befindet sich außerdem ein Schauglas, mit dem der Füllstand kontrolliert bzw. eine evtl. vorhandene Schaumbildung beobachtet werden kann. Ein magnetisch gekoppelter Rührer, der sowohl im oberen wie auch im unteren Reaktorbereich für gute Konvektion in Verbindung mit vier Strömungsbrechern sorgt, ist zusätzlich bei beiden Katalysatorarten in Betrieb. Für die Verwendung der Anlage mit Suspensionskatalysator wird im unteren Reaktorteil anstelle der Katalysatorkörbe eine Sintermetallfritte (2  $\mu\text{m}$ ) zur Katalysatorabtrennung installiert. Die Flüssigphase befindet sich bei dieser Betriebsart nur im Reaktorunterteil, da eine gradientenfreie Durchmischung in den oberen Bereich nicht gegeben ist [56].

Die Beheizung des Reaktors erfolgt durch einen Umlaufthermostaten; die Temperatur im Reaktor wird durch zwei Thermoelemente ermittelt. Das Reaktorvolumen beträgt mit dem äußeren Kreislauf 500 mL und bei Suspensionsfahrweise im Reaktorunterteil 120 mL. Der Reaktor ist ausgelegt für einen Druck bis 250 bar und eine Temperatur von maximal 120 °C. Der Eintrag in den Reaktor erfolgt aus zwei 4-Liter Vorratsflaschen über Membranpumpen. Nach dem Reaktorausgang wird die Produktlösung über ein pneumatisch gesteuertes Regelventil und ein federbelastetes Ventil in zwei Stufen entspannt und in einer weiteren 4-Liter Vorratsflasche aufgefangen. Die Probenahme während der Reaktion erfolgt hier ebenfalls über ein Feindosierventil am Reaktorausgang (Abb. 4-2).

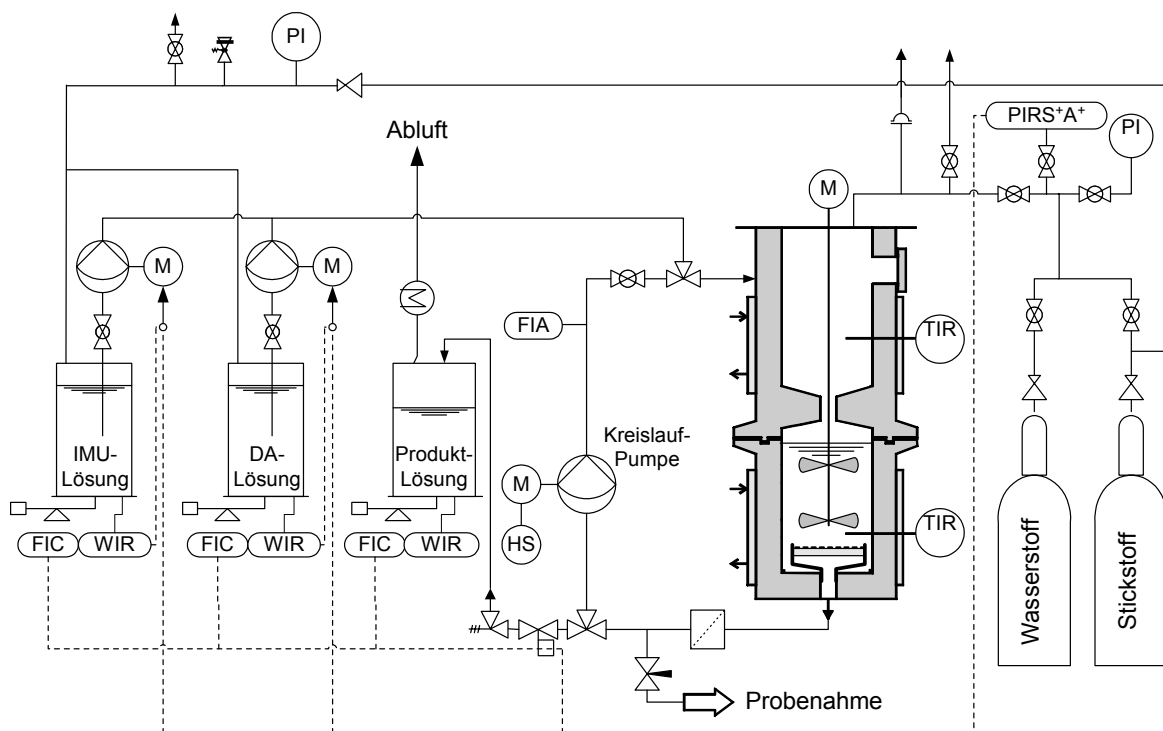


Abb. 4-2: Fließbild der kontinuierlichen Hydrieranlage; der Reaktor ist für den Betrieb in Suspensions-Fahrweise dargestellt (Sintermetallfritte am Reaktorauslass, weitere Erläuterungen siehe Text); die eingezeichnete Kreislaufrpumpe wird ausschließlich bei Festbett-Fahrweise eingesetzt und ist hier nur aus Gründen der Vollständigkeit dargestellt.

### 4.1.2.2 Software

Die Automatisierung der Anlage wird mit einem PC und der Software „Visual Designer 3.0“ der Firma Intelligent Instrumentation durchgeführt. Diese Software bietet eine Entwicklungsumgebung, mit der es möglich ist die unterschiedlichsten Aufgaben aus den Bereichen Messdatenerfassung, Steuerung und Regelung zu lösen. Durch Kombination und Verkettung verschiedener Einzelfunktionen (Funktionsblöcke) lassen sich komplexe Programme für beliebige Anwendungen erstellen.

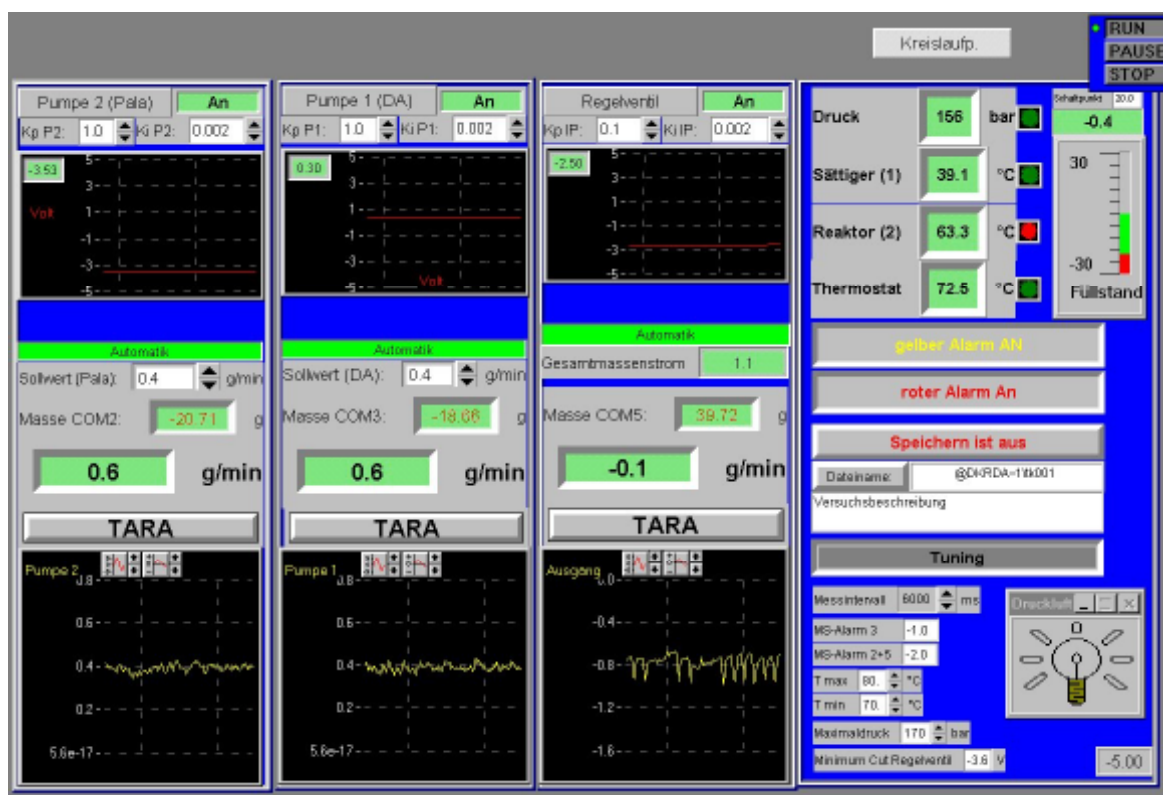


Abb. 4-3: Screenshot des Mess- und Steuerprogramms, Beschreibung siehe Text.

Auf diese Weise wurde im Vorgängerprojekt auch die Steuerung und Automatisierung der kontinuierlichen Hydrieranlage realisiert [56]. Abb. 4-3 zeigt die Bildschirmansicht ("Screenshot") des Programms im Steuerungsmodus. Die drei Spalten stellen die Zustände der Eduktumpen sowie des Regelventils am Auslass dar.

Angezeigt sind (von oben nach unten) jeweils die Regelparameter, das Steuersignal in Volt als Spannungs/Zeit-Plot, die Sollwerte für die Edukt-Massenströme, die Massenanzeigen der Waagen sowie die Istwerte für Edukt- und Produktmassenströme als aktueller Zahlenwert und als Massenstrom/Zeit-Plot. Auf der rechten Seite der Bedieneroberfläche sind oben der Druck, Temperaturen an verschiedenen Messstellen und der errechnete Füllstand im Reaktor dargestellt. Weiter unten folgen die Alarmfunktionen, die Messwert-Speicherung sowie die Einstellung der Alarm-Grenzwerte.

## 4.2 Analytik

Die Analyse der Reaktionsproben wurde in vorangegangenen Arbeiten, wie bereits in Abschnitt 3.2.1 angesprochen, praktisch ausschließlich mit Hilfe eines Reversed-Phase-HPLC-Systems durchgeführt, welches von Schüttenhelm entwickelt und von Cartarius optimiert wurde [29, 44]. Dieses System ermöglicht jedoch lediglich die Analyse der amphiphilen bis hydrophoben Probenbestandteile (das Edukt DA sowie die aminierten Produkte DIA, DGPA, DGA und DGly). Eine routinemäßige Erfassung der Zucker und Zuckeralkohole war bislang nicht möglich. Im Rahmen dieses Forschungsprojekts wurde daher bei der Südzucker AG eine GC-Analytik entwickelt, mit der ein großer Teil der im Reaktionsgemisch vorhandenen Stoffe gleichzeitig analysiert werden kann. Dazu ist allerdings eine Derivatisierung nötig, um die schwer flüchtigen Zucker, Zuckeralkohole und Aminosucker in leichter flüchtige Verbindungen zu überführen.

Für die routinemäßige Analyse der an der TU Darmstadt in dieser Forschungsarbeit anfallenden Proben war diese Analytik jedoch aufgrund der großen räumlichen Distanz und der mangelnden freien Analysenkapazität nicht nutzbar. Innerhalb des Arbeitskreises wurde jedoch im Rahmen eines anderen Forschungsprojekts ein Ionenausschluss-HPLC-System zur Analyse von Zuckern und Zuckersäuren etabliert. Mit diesem System ließ sich auch ein Teil der hydrophilen Probenbestandteile dieses Projekts analytisch erfassen.

Leider konnte diese Analytik erst in der zweiten Hälfte des Projekts eingesetzt werden, so dass für einen Teil der in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen wie in der Vergangenheit nur die Substanzen DA, DIA, DGPA, DGA und DGly analytisch erfasst wurden. Im Folgenden werden die beiden HPLC-Systeme beschrieben.

## 4.2.1 Reversed-Phase-Hochleistungsflüssigchromatographie

### 4.2.1.1 Aufbau

Das HPLC-System besteht aus einer analytischen Säule mit einer RP-C-18 Phase, einem Brechungsindex-Detektor zur Detektion der eluierten Substanzen und einer Auswertungseinheit (PC). Zum Schutz der Säulenpackung vor Verunreinigungen wird eine identische Vorsäule eingesetzt. Um eine konstante Basislinie und eine gute Trennleistung zu erhalten, sind sowohl die Säule als auch der Detektor auf 40 °C thermostatisiert. Die Probenaufgabe erfolgt mit einem Autosampler, um einen hohen Probendurchsatz zu erreichen. Der Detektor gibt entsprechend der Brechungsindexdifferenz ein Spannungssignal aus, das von einem Interface eingelesen und über die Software in ein Chromatogramm umgewandelt wird.

Tab. 4-1: Zusammenfassung der optimierten Parameter des Reversed-Phase-HPLC-Systems zur quantitativen Analyse von aminierten Reaktionsprodukten und n-Dodecylamin.

Trennbedingungen	Isokratisches System, Volumenstrom: 0,8 ml min <sup>-1</sup> , Probeschleife: 50 µl, Probenkonzentration: < 1 mg ml <sup>-1</sup> je Substanz, Säule und Detektor auf 40 °C temperiert
Stationäre Phase (Säule)	Zorbax SB-C-18-Phase, 250 x 4,6 mm, Fa. Rockland Technologies
Mobile Phase (Eluent)	40 Vol.-% Acetonitril, 10 Vol.-% Methanol und 50 Vol.-% wässrige Pufferlösung (6,66 g l <sup>-1</sup> KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 7,0 ml NEt <sub>3</sub> , mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85 %) auf pH = 3 titriert)

Tab. 4-1 fasst die optimierten Systemparameter zusammen und in Abb. 4-4 ist ein typisches Produkt-Chromatogramm des Reaktionsgemisches der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin dargestellt. Die in Abb. 4-4 gezeigte Retentionsreihenfolge ist abhängig von den Wechselwirkungen, die die jeweilige Substanz mit der stationären Phase und dem Eluenten aufweist. Die Größe des Saccharidrestes (polare Kopfgruppe) ist für die Wechselwirkungen mit dem Eluenten, die Länge der Alkylkette für die Wechselwirkungen mit der stationären Phase maßgeblich bestimmend.

Dieses Verhalten führt dazu, dass die hydrophilen Zucker und Zuckeralkohole (Isomaltulose, Glucose, Isomalt, usw.) nahezu keine Wechselwirkungen mit der stationären Phase zeigen und mit dem Lösungsmittel zusammen nach der Totzeit  $t_0 \approx 3$  Minuten eluiert werden. Die aminierten Produkte werden hingegen in Abhängigkeit der Größe ihrer Kopfgruppe eluiert.

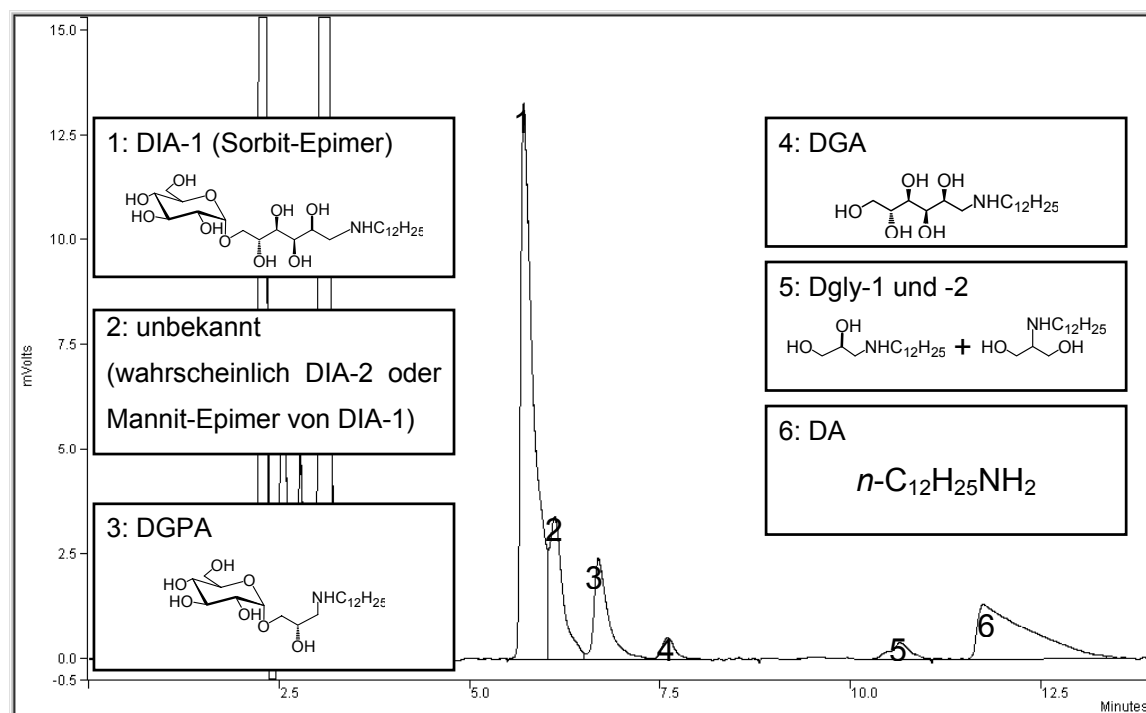


Abb. 4-4: Chromatogramm der Produktmischung bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin im Batch-Reaktor nach ca. 7 h Reaktionszeit mit der Peakzuordnung.

Die Zuordnung und Auswertung der Peaks erfolgte analog der Arbeiten von Cartarius und Krause [44, 56]. In der Arbeit von Cartarius wird auch die Problematik der genauen Peak-Zuordnung sowie der Kalibrierung eingehend diskutiert [44].

#### 4.2.1.2 Kalibrierung

Bereits im Rahmen des vorangegangenen Projekts wurde festgestellt, dass die Signalintensität des Detektors über längere Zeiträume (> 6 Monate) hinweg nicht stabil ist. Dies äußert sich vor allem darin, dass chemisch-physikalisch nicht sinnvolle Gesamt-Selektivitäten und –Ausbeuten > 100 % ermittelt wurden. Daher wurden zur quantitativen Analyse regelmäßige Kalibrierungen des HPLC-Systems mit Referenzsubstanzen durchgeführt.

#### 4.2.1.3 Probenvorbereitung und Probenstabilität

Zur Abtrennung von Katalysatorpartikeln werden die aus dem Reaktor entnommenen Proben vor der Analyse zunächst membranfiltriert.

Durch die zahlreichen möglichen Nebenreaktionen im alkalischen Reaktionsmilieu, ist es nicht auszuschließen, dass die Proben nach der Entnahme einer Veränderung unterliegen. Untersuchungen haben diesbezüglich gezeigt, dass sich besonders die Konzentration von n-Dodecylamin durch Weiterreaktion zu analytisch nicht erfassbaren Produkten verändert. Dieses Verhalten tritt jedoch nur bei unverdünnten Proben und Temperaturen > 20 °C auf, so dass die Proben immer unmittelbar nach Probenahme mit Eluent verdünnt und idealerweise sofort anschließend analysiert werden. Ist dies nicht möglich, werden die verdünnten Proben im Gefrierschrank bei –4 °C aufbewahrt. Hierdurch erfolgt selbst nach mehreren Tagen keine signifikante Veränderung der Probenzusammensetzung, da der Eluent auf pH 3 gepuffert ist, was zusammen mit der Verdünnung die homogen ablaufenden Nebenreaktionen praktisch vollständig unterbindet.



## 4.2.2 Ionenausschluss-Hochleistungsflüssigchromatographie

### 4.2.2.1 Aufbau

Das HPLC-System besteht aus einer analytischen Säule mit einem sauren Ionenaustauscher-Harz, und analog zur Reversed-Phase-HPLC aus einem Brechungsindex-Detektor zur Detektion der eluierten Substanzen und einer Auswertungseinheit (PC). Zum Schutz der Säulenpackung vor Verunreinigungen wird eine identische Vorsäule eingesetzt. Um eine konstante Basislinie und eine gute Trennleistung zu erhalten, ist die Säule auf 50 °C und der Detektor auf 40 °C thermostatisiert. Die Probenaufgabe sowie die Signalverarbeitung erfolgen analog der Reversed-Phase-HPLC. Eine genaue Beschreibung der HPLC-Anlage erfolgt bei Hirth [123].

Tab. 4-2: Zusammenfassung der Parameter des Ionenausschluss-HPLC-Systems zur quantitativen Analyse von Zuckern und Zuckeralkoholen.

Trennbedingungen	Isokratisches System, Volumenstrom: 0,5 ml min <sup>-1</sup> , Probeschleife: 20 µl, c <sub>Probe</sub> : < 10 mg ml <sup>-1</sup> je Substanz, T <sub>Säule</sub> = 50 °C, T <sub>Detektor</sub> = 40 °C
Stationäre Phase (Säule)	Interaction ION-300/H <sup>+</sup> Fa. Interaction Chromatography
Mobile Phase (Eluent)	0,002 M wässrige Schwefelsäure

Tab. 4-2 fasst die Systemparameter zusammen. In Abb. 4-5 ist ein Ausschnitt aus einem typischen Produkt-Chromatogramm des Reaktionsgemisches dargestellt. In Tab. 4-3 sind schließlich die den Peaks zugeordneten Substanzen und deren im Folgenden verwendete Abkürzungen aufgelistet.

Die in Abb. 4-5 gezeigte Retentionsreihenfolge ist abhängig von den Wechselwirkungen, die die jeweilige Substanz mit der stationären Phase und dem Eluenten aufweist. Im Gegensatz zur Reversed-Phase-HPLC sind hier praktisch ausschließlich die Größe und die Basizität einer Substanz für die Wechselwirkung mit der stationären Phase maßgeblich.

Dieses Verhalten führt dazu, dass basische Substanzen (auch Amine und Aminosucker) praktisch irreversibel am Säulenmaterial adsorbieren und darum vorher abgetrennt werden müssen. Gleiches gilt für Kationen, die ansonsten unerwünschterweise die Protonen von der stationären Phase verdrängen würden. Für Zucker und (Zucker-) Alkohole steigt die Retentionszeit mit abnehmender Größe. So werden beispielsweise Isomaltulose und Isomalt nach ca. 9 min eluieren, während 2-Propanol (Lösungsmittelbestandteil) erst nach über 30 min eluiert.

Tab. 4-3: Peakzuordnung bei der Ionenausschluss-HPLC.

Peak-Nr.	Substanz	Struktur
1	Isomaltulose und Isomaltose (IMU/IMO)	
2	Isomalt (IM)	
3	3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-glycerinaldehyd (GGLA)	
4	3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-glycerin (GGLC)	
5	Glucose (GLU)	
6	Fructose (FRU)	
7	Sorbit (SOB)	
8	Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton (GLA)	
9	Glycerin (GLC)	
10	2-Propanol (IP)	

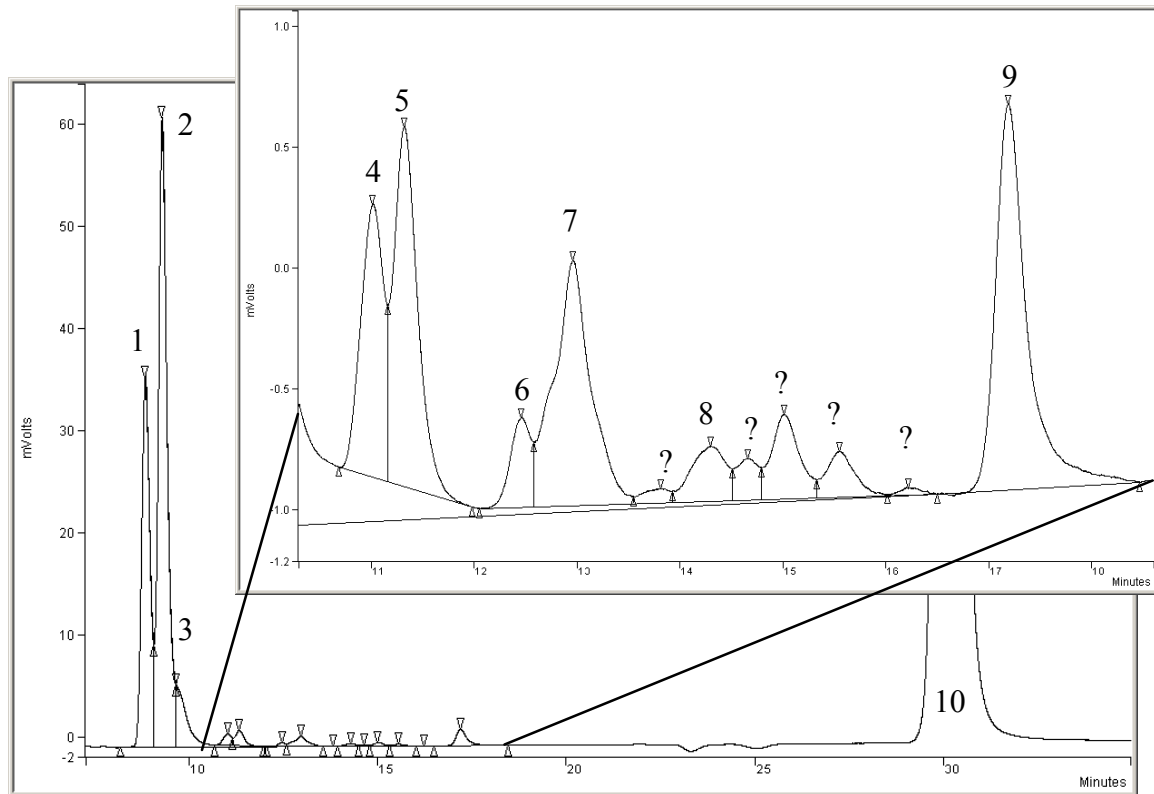


Abb. 4-5: Chromatogramm der Produktmischung bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin in der kontinuierlichen Hydrieranlage. Mit „?“ gekennzeichnete Peaks sind bislang nicht identifiziert.

#### 4.2.2.2 Charakterisierungsproblematik

Neben den in Abb. 4-5 aufgeführten nicht identifizierten Peaks gibt es auch in diesem HPLC-System einige Probleme bei der genauen Peakzuordnung. Mit Ausnahme von GGLA und GGLC standen alle Substanzen als Standards zur Verfügung und konnten durch Injektion der jeweiligen Reinsubstanz dem entsprechenden Peak zugeordnet werden.

Allerdings werden jeweils Isomaltulose und Isomaltose sowie Glycerinaldehyd und 1,3-Dihydroxyaceton mit diesem System nicht getrennt. Daher werden diese Substanzen jeweils zu einem Summenpeak IMU/IMO bzw. GLA zusammen gefasst.

Peak Nr. 3 wird dem 3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-glyceraldehyd (GGLA) und Peak Nr. 4 dem 3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-glycerin (GGLC) zugeordnet. Hierfür gibt es folgende Gründe:

- DGPA entsteht unter Standard-Reaktionsbedingungen als aminierte Nebenprodukt in signifikantem Ausmaß; bei allen anderen aminierten Produkten (DIA, DGA und DGly) lassen sich sowohl Ausgangszucker (IMU/IMO, GLU und GLA) als auch der zugehörige Zuckeralkohol (IM, SOB und GLC) im Chromatogramm nachweisen. Dies sollte dementsprechend auch bei DGPA für den Ausgangszucker GGLA und den Zuckeralkohol GGLC gelten.
- Unter den angegebenen Analysenbedingungen wird der Zucker vor dem zugehörigen Zuckeralkohol eluiert.
- Aufgrund der Molekülgröße von GGLA und GGLC sollte deren Retentionszeit zwischen der Retentionszeit der Disaccharide IMU/IMO bzw. IM und der Retentionszeit der Monosaccharide GLU, FRU bzw. SOB liegen.
- Zucker und der zugehörige Zuckeralkohol (IMU/IMO und IM, GLU/FRU und SOB, GLA und GLC) sind im Chromatogramm in der Regel deutlich getrennt. Die Auflösung zwischen Zucker und Zuckeralkohol wird mit abnehmender Saccharidgröße in der Regel besser. Dementsprechend sollte die Auflösung zwischen GGLA und GGLC besser sein als die Auflösung zwischen IMU/IMO und IM, aber etwas schlechter als die Auflösung zwischen GLU und SOB. Dies trifft für die Peaks 3 und 4 zu.
- Bei Ansätzen in der kontinuierlichen Hydrieranlage werden mit zunehmender Laufzeit der Hydrieranlage entsprechend der abnehmenden Katalysator-Aktivität die Peaks der Zuckeralkohole kleiner und die Peaks der freien Zucker größer. Dieses Verhalten wird auch bei den Peaks 3 und 4 beobachtet, wo Peak 3 (GGLA) größer wird und Peak 4 (GGLC) kleiner.

Das Chromatogramm in Abb. 4-5 zeigt zudem deutlich, dass die Auflösung einzelner Peaks z. T. relativ schlecht ist. Dies gilt insbesondere bei Chromatogrammen aus Batch-Ansätzen.

Zu Beginn der Reaktion ist die IM-Konzentration im Vergleich zur IMU-Konzentration selbstverständlich sehr gering. Daher wird in den ersten Batch-Proben der IM-Peak vom Tailing des IMU-Peaks häufig überlagert, so dass die ermittelte IM-Konzentration in den ersten Proben stark fehlerbehaftet ist. Zudem hat sich herausgestellt, dass durch Verunreinigungen in den verwendeten Lösungsmitteln und Edukten bereits zu Beginn der Reaktion relativ hohe Konzentrationen an Glycerinaldehyd und Glycerin vorliegen. Weiterhin sind die Konzentrationen der Zucker-Fragmente und der zugehörigen Zuckeralkohole bei Batch-Hydrierungen häufig sehr gering und aufgrund der oben angesprochenen Problematiken schlecht reproduzierbar.

Bei der Auswertung von Batch-Ansätzen werden daher in der Regel die Zucker-Fragmente GGLA, GLU, FRU und GLA sowie die Zuckeralkohole GGLC, SOB und GLC nicht berücksichtigt. Bei Ansätzen in der kontinuierlichen Hydrieranlage ist aus reaktionstechnischen Gründen die Hauptprodukt-Selektivität bekanntermaßen deutlich geringer, und es entstehen vermehrt Fragmentierungsprodukte. Daher werden bei den oben aufgeführten Substanzen höhere Konzentrationen und damit auch eine bessere Reproduzierbarkeit erreicht, so dass bei der Auswertung von Ansätzen in der kontinuierlichen Anlage die Zucker-Fragmente und deren Zuckeralkohole in der Regel mit berücksichtigt werden.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass Glycerinaldehyd und 1,3-Dihydroxyaceton (GLA) sowie in geringerem Umfang auch Glycerin (GLC) bereits durch Lösungsmittel und Kontakt mit Kunststoff-Gefäßen und –Leitungen in signifikanten Mengen in die Reaktionsmischung eingeschleppt werden. Da diese Effekte schwer zu vermeiden sind und die eingeschleppte Menge nicht zu quantifizieren ist, werden GLA und GLC bei der Auswertung in der Regel nicht berücksichtigt.

#### 4.2.2.3 Kalibrierung

Im Gegensatz zur Reversed-Phase-HPLC war hier das Detektorverhalten über längere Zeiträume weitaus stabiler. Dennoch wurden auch bei diesem HPLC-System regelmäßige Kalibrierungen mit Referenzsubstanzen durchgeführt. Wie bereits erwähnt, lagen mit Ausnahme von GGLA und GGLC alle anderen Zucker und Zuckeralkohole als Reinsubstanzen vor.

Die Peaks Nr. 3 und 4 wurden anders als DGPA und DGly nicht partiell kalibriert, da die Disaccharide IMU und IMO und deren Zuckeralkohol IM sowie die Monosaccharide GLU und FRU und deren Zuckeralkohol SOB praktisch identische Kalibrierfunktionen aufwiesen. Dementsprechend wurde für GGLA und GGLC näherungsweise der Mittelwert dieser Kalibrierfunktionen verwendet, wobei auch dieses Verfahren sicherlich mit einem schwer abzuschätzenden Fehler behaftet ist.

#### 4.2.2.4 Probenvorbereitung und Probenstabilität

Wie oben bereits erwähnt ist das Säulenmaterial bei der Ionenausschluss-HPLC sauer und darum sehr empfindlich gegenüber basischen Substanzen wie z. B. Aminen und Aminosuktern. Zur Abtrennung dieser Substanzen (DA, DIA, DGPA, DGA und DGly) aus dem Probengemisch werden 2 mL der verdünnte Probe mit ca. 0,8 g saurem Ionenaustauscher (Amberlite IR 120, H<sup>+</sup>-Form) versetzt, 30 min geschüttelt und dann abfiltriert. Auf diese Weise werden die basischen Verbindungen vollständig abgetrennt.

Für die Probenstabilität gilt wiederum das oben bereits Gesagte. Daher werden die Proben sofort verdünnt und nach Möglichkeit gleich im Anschluss analysiert. Ist dies nicht möglich, so werden die Proben bei ca. 4 °C im Kühlschrank bis zur Analyse aufbewahrt.

### 4.3 Reaktionsbedingungen

Die Reaktionsbedingungen für die reduktive Aminierung wurden sowohl für die Batch-Apparatur als auch für die kontinuierliche Hydrieranlage in Anlehnung an frühere Arbeiten gewählt [29, 44, 56]. Im Folgenden sollen zunächst die ursprünglich gewählten Reaktionsbedingungen in den jeweiligen Reaktoren dargestellt und begründet werden. Dies ist angebracht, weil im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der umfassenderen Analytik deutlich wird, dass die ursprünglich gewählten Optimierungskriterien z. T. unzureichend ausgewählt waren. Einzelne Bedingungen wurden für bestimmte Untersuchungen gegebenenfalls modifiziert; was dann bei der entsprechenden Untersuchung erwähnt wird. Die praktische Vorgehensweise in der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Hydrieranlage wird als Arbeitsvorschrift ausführlich im Anhang geschildert (s. Abschnitt 8.3).

- Im Rahmen der oben zitierten Arbeiten wurden Eduktkonzentrationen, Reaktionstemperatur und Katalysatoreinwaage zunächst für einen Raney-Nickel-Katalysator und später auch für Edelmetall-Suspensionskatalysatoren unter folgenden Gesichtspunkten gewählt:
- Die IMU-Konzentration ist durch die Löslichkeit im Lösungsmittel Wasser/2-Propanol limitiert; dies gilt insbesondere für die kontinuierliche Hydrieranlage. Da bei Batch-Ansätzen aufgrund der Vorgehensweise und der Apparatur die Gefahr von Verstopfungen durch Ausfällung eines Edukts grundsätzlich geringer ist, können in der Batch-Anlage etwas höhere IMU-Ausgangskonzentrationen gewählt werden als bei der kontinuierlicher Fahrweise.
- Im Gegensatz zu früher verwendeten kurzkettigen Aminierungsmitteln lässt sich nicht umgesetztes n-Dodecylamin nicht durch eine Rektifikation aus der Produktlösung entfernen, sondern nur durch eine aufwändige Wasserdampf-Destillation. Daher war ein möglichst vollständiger Aminumsatz angestrebt, was die DA-Konzentration je nach verwendetem Katalysator limitiert.

So konnte mit dem Ra-Ni-Katalysator bei einem molaren Eduktverhältnis  $IMU/DA = 3,0$  ein praktisch vollständiger DA-Umsatz erreicht werden. Bei Verwendung des wesentlich aktiveren Pd/C-Katalysators konnte mehr DA umgesetzt werden und das optimale Eduktverhältnis  $IMU/DA$  lag bei 1,5.

- Bei einer Variation des Wasserstoffdrucks konnte festgestellt werden, dass oberhalb von 70 bar der Druck keinen Einfluss mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Daher fand die Reaktion im Batch-Reaktor bei 100 bar und in der kontinuierlichen Hydrieranlage aus apparativen Gründen bei 150 bar statt.
- Für die Temperatur im Batch-Reaktor wurden 50 °C gewählt, weil bei dieser Temperatur und unter Verwendung des Raney-Nickel-Katalysators die Reaktion nach 24 h beendet ist. Bei höheren Temperaturen nimmt die Geschwindigkeit der Braunproduktbildung überproportional zu; dies gilt auch für den Pd/C-Katalysator. In der kontinuierlichen Anlage wurde die Temperatur auf eine möglichst hohe DIA-Aktivität innerhalb des Betrachtungszeitraums von 70 h hin optimiert und lag bei 75 °C.
- Die Katalysatoreinwaage wurde für jeden getesteten Katalysatortyp in einer Katalysatormassen-Variation auf möglichst hohe DIA-Ausbeute und –Aktivität hin optimiert, wobei oberhalb einer bestimmten Katalysatormenge die effektive Geschwindigkeit der Reaktion nicht mehr steigt, weil Stofftransportprozesse oder die homogen ablaufende LdBAvE de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung geschwindigkeitsbestimmend werden. Ein weiteres Kriterium bei Optimierung der Katalysatormenge war die Tatsache, dass die Reaktionslösung am Ende möglichst farblos war, da eine Verfärbung der Reaktionslösung auf starke Braunproduktbildung schließen ließ.
- Die Optimierung der Verweilzeit in der kontinuierlichen Hydrieranlage ist eine typische chemisch-technologische Aufgabenstellung. Niedrige Verweilzeiten führen im vorliegenden Fall zu einer hohen DIA-Raum-Zeit-Ausbeute bei niedrigem Eduktumsatz; umgekehrt führen hohe Verweilzeiten zu einem hohem Eduktumsatz aber zu einer geringeren DIA-Raum-Zeit-Ausbeute.



Man „erkauft“ also eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute durch relativ stark verdünnte Lösungen und einem hohen Aufarbeitungsaufwand. Mit einer mittleren Verweilzeit von 125 min wurde in der Vorgängerarbeit auf rein qualitativer Grundlage ein Kompromiss zwischen Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität/Umsatz eingegangen. Für eine umfassende wirtschaftliche Optimierung wäre eine detailliertere Berechnung der einzelnen Kosten notwendig.

Aus den oben geschilderten Gesichtspunkten wird deutlich, dass aufgrund der eingeschränkten Analyse zur Charakterisierung der Katalysatoraktivität bislang ausschließlich die Reaktion zu den aminierten Produkten DIA, DGPA und DGA betrachtet wurde und nicht die Reaktion zu den Zuckeralkoholen. Letztere ist jedoch selbstverständlich auch ein wichtiges Kriterium für die Katalysatoraktivität. Einerseits soll der Katalysator überschüssigen Zucker möglichst schnell zum Zuckeralkohol hydrieren, um das Ausmaß der Braunproduktbildung gering zu halten, andererseits darf die Aktivität der Direkthydrierung nicht zu hoch sein, da sonst zu wenig Zucker für die Bildung des Hauptprodukts zur Verfügung steht. Für die Lösung dieser komplexen Selektivitäts-Problematik ist die alleinige Betrachtung der aminierten Produkte sicher nicht ausreichend.

Das gleiche gilt bei der kontinuierlichen Fahrweise für die Optimierung der verknüpften Reaktionsparameter Katalysatoreinwaage, Temperatur und Verweilzeit. Nur durch Erfassung der aminierten Produkte lässt sich für diese Parameter die wirtschaftlich aussichtsreichste Kombination nicht finden. Weiterhin sollte die Messzeit bei den Versuchen wenn möglich bis zum Erreichen eines annähernd stationären Zustands ausgedehnt werden. So lassen sich auch die Kosten für ein Verfahren zuverlässiger abschätzen.

#### **4.3.1 Diskontinuierliche Hydrierapparatur**

Die reaktionsmechanistischen Untersuchungen in der Vorgängerarbeit haben gezeigt, dass eine separate Osylaminreaktion nicht sinnvoll ist.

Darum wurden die Eduktlösungen (Isomaltulose in Wasser, n-Dodecylamin in 2-Propanol) in einem Standzylinder vereinigt, auf das gewünschte Reaktionsvolumen aufgefüllt und nach der pH-Wert-Bestimmung zusammen mit dem Katalysator direkt in den Reaktor überführt. In Tab. 4-4 sind die Reaktionsbedingungen für beide Fälle aufgelistet.

Tab. 4-4: Reaktionsbedingungen in der diskontinuierlichen Hydrierapparatur.

<u>Vorgängerprojekt:</u>		
Eduktkonzentrationen:	Isomaltulose:	266,7 mmol / L
	n-Dodecylamin:	97,0 mmol / L
molares Eduktverhältnis (IMU/DA):		2,75
pH-Wert:		10,5 <sup>1</sup>
Wasserstoffdruck:		150 bar
<u>neue Standard-Bedingungen:</u>		
Eduktkonzentrationen:	Isomaltulose:	266,7 mmol / L
	n-Dodecylamin:	177,8 mmol / L
molares Eduktverhältnis (IMU/DA):		1,50
pH-Wert:		11,5 <sup>1</sup>
Wasserstoffdruck:		100 bar
Lösungsmittel:		2-Propanol / Wasser (1 L L <sup>-1</sup> )
Reaktionsvolumen:		150 mL
Hydriertemperatur:		50 °C
Reaktionsdauer:		24 h
Katalysator:		5 % Pd/C (K-0239, Fa. Heraeus)
Katalysatormasse (trocken):		6,0 % (g <sub>Kat.</sub> g <sub>IMU</sub> <sup>-1</sup> )

<sup>1</sup> Dieser Wert stellt sich nach dem Vermischen der Eduktlösungen und Auffüllen auf 0,150 L ein; am Ende der Reaktion liegt der pH-Wert bei ca. 9,5.

Katalysator-Untersuchungen erfolgten in der Regel unter den Bedingungen des Vorgängerprojekts, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Untersuchung der Reproduzierbarkeit und reaktionsmechanistische Untersuchungen erfolgten unter den neuen Standard-Bedingungen.

### 4.3.2 Kontinuierliche Hydrierapparatur

#### 4.3.2.1 Standard-Bedingungen

Die Reaktionsbedingungen in der kontinuierlichen Hydrierapparatur wurden ebenfalls in Anlehnung an vorangegangene Arbeiten gewählt [56]. Danach werden die Edukte Isomaltulose und n-Dodecylamin jeweils im Lösungsmittelgemisch 2-Propanol/Wasser ( $1 \text{ L L}^{-1}$ ) gelöst. Die ersten Versuche erfolgten mit einer Ausgangskonzentration an Isomaltulose von  $0,372 \text{ mol L}^{-1}$  im Vorratsbehälter ( $c_{0, \text{Reaktor}} = 0,186 \text{ mol L}^{-1}$ ). Da bei dieser Konzentration jedoch mit der Zeit Isomaltulose im Vorratsbehälter auskristallisiert, wurde die Ausgangskonzentration auf  $0,350 \text{ mol L}^{-1}$  abgesenkt ( $c_{0, \text{Reaktor}} = 0,175 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Bei den ersten Untersuchungen mit verschiedenen Katalysatoren wurde wie in der Vorgängerarbeit ein molares Eduktverhältnis IMU/DA von 3,4 gewählt, um die Ergebnisse besser vergleichen zu können. Spätere Untersuchungen fanden dagegen mit einem Eduktverhältnis von 1,5 statt. Als Referenzkatalysator wurde der Aktivkohle-geträgerte Palladium-Suspensionskatalysator der Firma Heraeus gewählt, der in den Vorgängerarbeiten die beste Performance gezeigt hatte. Der Pd/C-Katalysator wurde später über die Firma Chempur bezogen, ist jedoch mit dem Heraeus-Katalysator identisch. Tab. 4-5 fasst die Standard-Reaktionsbedingungen in der kontinuierlichen Anlage zusammen.

Bei Versuchen zur Katalysatorregenerierung kamen verschiedene Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, Methyl-*tert*-butylether (MTBE) und Cyclohexan zum Einsatz. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen konnten nun nicht mehr beide Edukte im gleichen Lösungsmittel gelöst werden. Daher wurde Isomaltulose in Wasser und n-Dodecylamin im Gemisch aus 2-Propanol und dem unpolaren Lösungsmittel gelöst. Die Anlage ließ sich so in der Regel problemlos betreiben. Bei einigen Lösungsmittelgemischen traten jedoch durch mangelnde Löslichkeit einer Komponente Verstopfungen auf.

Tab. 4-5: Die Standardreaktionsbedingungen für die Untersuchungen in der kontinuierlichen Hydrieranlage.

<u>Vorgängerprojekt:</u>		
Eduktkonzentrationen in den Vorratsbehältern:	Isomaltulose:	0,372 mol L <sup>-1</sup>
	n-Dodecylamin:	0,109 mol L <sup>-1</sup>
Ausgangskonzentrationen im Reaktor:	Isomaltulose:	0,186 mol L <sup>-1</sup>
	n-Dodecylamin:	0,0547 mol L <sup>-1</sup>
molares Eduktverhältnis (IMU/DA):		3,4
<u>neue Standard-Bedingungen:</u>		
Eduktkonzentrationen in den Vorratsbehältern:	Isomaltulose:	0,350 mol L <sup>-1</sup>
	n-Dodecylamin:	0,233 mol L <sup>-1</sup>
Ausgangskonzentrationen im Reaktor:	Isomaltulose:	0,175 mol L <sup>-1</sup>
	n-Dodecylamin:	0,117 mol L <sup>-1</sup>
molares Eduktverhältnis (IMU/DA):		1,5
Lösungsmittel:		2-Propanol / Wasser (1 L L <sup>-1</sup> )
pH-Wert <sup>1</sup> :		10,5
Reaktionsvolumen:		100 mL
Gesamt-Volumenstrom <sup>2</sup> :		0,8 mL min <sup>-1</sup>
mittlere Verweilzeit		125 min
Wasserstoffdruck:		150 bar
Hydriertemperatur:		75 °C
Rührerdrehzahl:		1400 min <sup>-1</sup>
Katalysator:		5 % Pd/C (K-0239, Fa. Heraeus)
Katalysatormasse (trocken):		5,0 g

<sup>1</sup> Der pH-Wert wurde nach ca. 70 h Laufzeit im Reaktor gemessen.

<sup>2</sup> Die zwei Edukt-Massenströme werden so gewählt, dass nach Umrechnung über die Dichte jeweils ein Volumenstrom von 0,4 mL min<sup>-1</sup> resultiert.

Durch die breite Variation der Lösungsmittelgemische und das Lösen der Edukte in unterschiedlichen Lösungsmitteln entstanden Eduktlösungen mit zum Teil sehr unterschiedlichen Dichten. In der Vorgängerarbeit wurde für beide Eduktlösungen näherungsweise eine Dichte von 1 g cm<sup>-3</sup> angenommen.

Da bei der kontinuierlichen Anlage nur der Massenstrom vorgegeben werden kann, aber Volumenkonzentrationen gemessen werden, ist dieses Vorgehen stark fehlerbehaftet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Dichte jeder verwendeten Eduktlösung durch Wägen eines definierten Volumens bestimmt. So konnten in der kontinuierlichen Anlage auch die eingestellten Edukt-Massenströme stets in einen Edukt-Volumenstrom umgerechnet werden, wodurch ein Fehler bei der Verweilzeitberechnung vermieden werden konnte.

#### 4.3.2.2 Stressbedingungen

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, wählt man bei der Untersuchung der Langzeitstabilität von Katalysatoren häufig schärfere Reaktionsbedingungen als in der Praxis, um gezielt eine schnellere Desaktivierung zu erreichen und die Messzeit zu verkürzen. Voraussetzung für dieses Vorgehen ist, dass sich der Reaktionsmechanismus z. B. beim Wechsel zu höheren Temperaturen nicht ändert.

Bei Verwendung des Pd/C-Katalysators in der kontinuierlichen Hydrieranlage kommt es unter Standard-Bedingungen (75 °C) nach ca. 100 h Laufzeit zu einer langsamen aber stetigen Abnahme der DIA-Aktivität. Um verschiedene Katalysatoren im Hinblick auf ihre Empfindlichkeit gegenüber Fouling durch Braunprodukte zu testen und um die Wirksamkeit von verschiedenen Regenerierungsmethoden zu überprüfen, wurde die Reaktion in der kontinuierlichen Hydrieranlage häufig unter schärferen, sogenannten Stressbedingungen durchgeführt. Diese bestanden bei der reduktiven Aminierung aus einer höheren Temperatur und einer höheren Aminkonzentration, wodurch sich die Braunproduktbildung erhöht und damit die Desaktivierung beschleunigt. Die Stressbedingungen sind in Tab. 4-6 aufgeführt.

Tab. 4-6: Stresstest-Bedingungen bei der reduktiven Aminierung in der kontinuierlichen Hydrieranlage. Die Unterschiede gegenüber den Standard-Bedingungen sind durch Fettdruck hervorgehoben.

Eduktkonzentrationen in den Vorratsbehältern:	Isomaltulose: n-Dodecylamin:	0,350 mol L <sup>-1</sup> <b>0,350 mol L<sup>-1</sup></b>
Ausgangskonzentrationen im Reaktor:	Isomaltulose: n-Dodecylamin:	0,175 mol L <sup>-1</sup> <b>0,175 mol L<sup>-1</sup></b>
molaes Eduktverhältnis (IMU/DA):		<b>1,0</b>
Lösungsmittel:		2-Propanol / Wasser (1 L L <sup>-1</sup> )
pH-Wert <sup>1</sup> :		11
Reaktionsvolumen:		100 mL
Gesamt-Volumenstrom:		0,8 mL min <sup>-1</sup>
mittlere Verweilzeit		125 min
Wasserstoffdruck:		150 bar
Hydriertemperatur:		<b>90 °C</b>
Rührerdrehzahl:		1400 min <sup>-1</sup>
Katalysator:		5 % Pd/C (K-0239, Fa. Heraeus)
Katalysatormasse (trocken):		5,0 g

<sup>1</sup> Der pH-Wert wurde nach ca. 100 h Laufzeit im Reaktor gemessen.

### 4.3.3 Bewertungskriterien

Da innerhalb der ersten Hälfte dieses Projekts nur die Analytik des Vorgängerprojekts zur Verfügung stand, wurden zunächst auch die in Abschnitt 3.2.3 aufgeführten Bewertungskriterien aus dem Vorgängerprojekt übernommen. Diese sind in Tab. 4-7 nochmals zusammengestellt.

Wie oben bereits angesprochen, zeigte sich jedoch später durch die zusätzliche Analyse der Zucker und Zuckeralkohole, dass sich vor allem vor dem Hintergrund in der kontinuierlichen Hydrieranlage unter Umständen längere Laufzeiten als 70 h notwendig sind, um das Aktivitätsverhalten eines Katalysators zu beschreiben.

Tab. 4-7: Bewertungskriterien bei den Untersuchungen.

Umsatz	$U_{\text{Edukt}}(t) = \frac{c_{\text{Edukt},0} - c_{\text{Edukt}}(t)}{c_{\text{Edukt},0}}$	$c_{i,0}$ : Ausgangs-Konzentration der Komponente i
Produktselektivität	$S_P(t) = \frac{c_P(t)}{c_{0,DA} - c_{DA}(t)}$	$c_i(t)$ : Konzentration der Komponente i zur Zeit $t^1$
Produktausbeute	$A_P(t) = \frac{c_P(t)}{c_{0,DA}}$	$\sum A_P$ : Summe der Produktausbeuten
Differenz aus $U_{DA}$ und Gesamt-Produktausbeute	$\Delta UA = U_{DA} - \sum A_P$	$m_{\text{Kat.}}$ : Katalysator-Trockenmasse
Volumen-bezogene Anfangsaktivität	$A_{0,V}(i) = \frac{1}{V_i} \cdot \left( \frac{dc_i}{dt} \right)_{1h < t < 4h}$	$\tau$ : mittlere Verweilzeit
Kat.-Massen-bezogene Anfangsaktivität	$A_{0,m}(i) = \frac{A_{0,V}(i)}{m_{\text{Kat.}}} \cdot V_R$	$V_R$ : Reaktionsvolumen
mittlere Verweilzeit	$\tau = \frac{V_R \cdot \rho_{PL}}{\dot{m}_{PL}}$	$\rho_{PL}$ : Dichte der Produktlösung
Volumen-bezogene Reaktionsgeschwindigkeit von n-Dodecylamin	$r_{V,DA}(t) = \frac{c_{DA,0} - c_{DA}(t)}{\tau}$	$\dot{m}_{PL}$ : Massenstrom der Produktlösung
Kat.-Massen-bezogene Reaktionsgeschwindigkeit von n-Dodecylamin	$r_{m,DA}(t) = \frac{V_R \cdot (c_{DA,0} - c_{DA}(t))}{\tau \cdot m_{\text{Kat.}}}$	
Volumen-bezogene Raum-Zeit-Ausbeute der Produkte	$RZA_{V,P}(t) = \frac{c_P(t) - c_{P,0}}{\tau}$	
Kat.-Massen-bezogene Raum-Zeit-Ausbeute der Produkte	$RZA_{m,P}(t) = \frac{V_R \cdot (c_P(t) - c_{P,0})}{\tau \cdot m_{\text{Kat.}}}$	
relative Aktivitätsänderung	$\Delta a_{24-70} = 100 \cdot \frac{r_i(70h) - r_i(24h)}{r_i(24h)}$	

<sup>1</sup> In der Batch-Anlage ist üblicherweise  $t = 24$  h.

So kann die Umlagerungsreaktion  $IMU \rightarrow \text{Endiolat} \rightarrow IMO$  sowie die Rückreaktion im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden, da im HPLC-Chromatogramm die Peaks von IMU und IMO nicht getrennt aufgelöst werden.

Stattdessen wird als Vereinfachung der Peak komplett dem Edukt IMU zugeordnet. Die tatsächliche IMU-Konzentration ist somit stets niedriger, als die gemäß dieser Vereinfachung gemessene. Der IMU-Umsatz sowie IMU-bezogene Selektivitäten und Ausbeuten sich dementsprechend auf die Summe IMU + IMO zu beziehen.

Weiterhin ist anzumerken, dass die Selektivität definitionsgemäß auf die im stöchiometrischen Unterschuss eingesetzte Eduktkomponente zu beziehen ist, IMU jedoch häufig im Überschuss eingesetzt wird. Wenn im Rahmen dieser Arbeit von IMU-bezogenen Selektivitäten bezüglich DIA und IM die Rede ist, so soll dies lediglich ein Ausdruck dafür sein, wie hoch der Anteil der reduktiven Aminierung im Vergleich zur Direkthydrierung ist.

Das Aminierungsmittel n-Dodecylamin (DA) sollte im Idealfall nur in aminierte Produkte abreagieren. Tatsächlich reagiert DA aber auch zu analytisch nicht erfassbaren Nebenprodukten, die als Vorstufen der Braunprodukte betrachtet werden, weshalb der DA-Umsatz oft höher ist als die Gesamtausbeute der aminierten Produkte  $\Sigma A$ . Die Differenz zwischen  $\Sigma A$  und U (DA) beschreibt somit näherungsweise das Ausmaß der Braunproduktbildung.

Mit der Analyse der Zucker und Zuckeralkohole ist der Blick auf die Katalysatoraktivität umfassender geworden. Bei verschiedenen Messungen zeigt sich, dass es bei der Betrachtung der Gesamt-Hydrieraktivität zum Vergleich von Messungen sinnvoll sein kann, die Reaktionsgeschwindigkeit einer Komponente  $i$  gemäß der Gl. (3-7) und (3-10) in Abschnitt 3.2.3 auch auf die eingesetzte Katalysatormasse zu beziehen.

In den vorangegangenen Arbeiten wurde zudem die Verfärbung der Reaktionslösung als qualitatives Kriterium für die Braunproduktbildung herangezogen [44, 56]. Mit Blick auf die Produktreinheit wurden Katalysatoren, die farblose Lösungen liefern, positiv bewertet. Diese Bewertung kann jedoch irreführend sein.



Eine farblose Lösung liegt oft dann vor, wenn der Katalysator aktiv genug ist, den Zucker schnell zu stabilen Endprodukten (aminiert oder nicht) zu hydrieren. Andererseits kann aber auch eine hohe Adsorptionskapazität des Katalysators für Braunprodukte in Batch-Ansätzen und bei relativ kurzen Laufzeiten (< 100 h) auch in der kontinuierlichen Anlage zu farblosen Lösungen führen. Während dieses Verhalten im Rahmen der Vorgängerprojekte eher positiv beurteilt wurde, muss durch die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit kritisch klargestellt werden, dass ein solches Verhalten eher unerwünscht ist. Durch die Adsorption der Braunprodukte „beschönigt“ ein Katalysator lediglich seine Performance in einem begrenzten Zeitraum. Bis auf weiteres wird sicher kein Katalysator gefunden, der über ausreichend Adsorptionskapazität verfügt, um ohne nennenswerten Aktivitätsverlust die innerhalb einer Laufzeit von ca. 1 Jahr anfallenden Braunprodukte zu adsorbieren.

Neben einer weitgehenden Verminderung der Braunproduktbildung soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht werden, die Adsorption von Braunprodukten auf der Katalysatoroberfläche zu minimieren. Dies soll einerseits durch eine Modifikation des Katalysatorsystems, insbesondere des Trägers, erreicht werden, andererseits durch Veränderungen im Lösungsmittel.

#### **4.3.4 Katalysatora Auswahl**

In vorangegangenen Arbeiten wurde zunächst ein Raney-Nickel-Suspensionskatalysator als Bezugssystem verwendet, während später mit einem Aktivkohle-geträgerten Palladium-Suspensionskatalysator ein wesentlich aktiveres Katalysatorsystem gefunden wurde. Dieser 5 % Pd/C-Katalysator wird auch im Rahmen dieser Arbeit als Bezugssystem und für verschiedene Desaktivierungs- und Reaktivierungs-Untersuchungen verwendet. Der Katalysator wurde zunächst als Muster von der Firma Heraeus bezogen; später erfolgte Bezug über die Firma Chempur, wobei es sich hier in Bezug auf Trägermaterial, Herstellung und Performance um den identischen Katalysator handelt.

Im Rahmen der Vorgängerprojekte fanden umfangreiche Katalysator-Reihenuntersuchungen mit kommerziell erhältlichen Hydrierkatalysatoren im Batch-Reaktor statt [44, 56]. Dabei lieferten neben dem oben genannten auch eine Reihe weiterer Palladium-Suspensionskatalysatoren auf unterschiedlichen Trägermaterialien hervorragende Ergebnisse. Neben verschiedenen Aktivkohleträgern kamen  $\text{CaCO}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zum Einsatz. Insbesondere die letzten drei Materialien sollten noch in der kontinuierlichen Hydrieranlage auf ihre Performance untersucht werden, da man sich auf den eher polaren Trägermaterialien eine geringere Adsorptionsneigung der überwiegend unpolaren Braunprodukte versprach. Aus diesem Grund fand auch ein bereits aus dem Vorgängerprojekt bekannter Mo-dotierter Raney-Nickel-Suspensionskatalysator, Verwendung, der in seiner Aktivität zwischen dem „alten“ Raney-Nickel-Katalysator und dem Standard-Pd/C-Katalysator liegt.

Die Prüfung weiterer verschiedener Katalysatoren in wurde auch im Rahmen dieses Untersuchungszeitraums fortgeführt und fand hauptsächlich in einer parallel ablaufenden Forschungsarbeit bei der Südzucker AG statt. Dort lag der Schwerpunkt der Untersuchungen bei Edelmetall-Festbett-Katalysatoren auf unterschiedlichen Trägern. Ein Pd/ZrO<sub>2</sub>-Festbettkatalysator der Firma Degussa mit einem Pd-Gehalt von 1 % zeigte sich dabei in einer Batch-Reihenuntersuchung als außerordentlich Langzeit-stabil. Aus diesem Grund wurden mit diesem Katalysator auch im Rahmen dieser Arbeit einige Versuche durchgeführt. Dabei handelte es sich zunächst um Ansätze in der Batch-Apparatur zur Optimierung der Katalysator-Einwaage und um Ansätze in der kontinuierlichen Hydrieranlage zur Untersuchung der Langzeit-Stabilität.

#### 4.3.5 Lösungsmittelauswahl

Das Hauptproblem bei der Entwicklung eines technischen Verfahrens zur Herstellung von Tensiden durch reduktive Aminierung von Isomaltulose besteht in der unter ökonomischen Gesichtspunkten zu schnellen Desaktivierung des Katalysators.

Dieser bereits geschilderte Sachverhalt ist aus den Vorgängerprojekten bekannt, und erste Konzepte zur Lösung der Desaktivierungsproblematik wurden bereits dort entwickelt und z. T. auch getestet (Abschnitt 3.2.5 bis 3.2.7) [44, 56].

Von den dort erwähnten Strategien hat sich gegen Ende des Vorgängerprojekts vor allem die Regenerierung des desaktivierten Katalysators durch Spülphasen (*ex situ*) als relativ vielversprechend herausgestellt. Daher soll vor allem diese Strategie weiter verfolgt und durch die *in situ*-Regenerierung des Katalysators ergänzt werden. Bei der hier so bezeichneten *in situ*-Regenerierung handelt es sich streng genommen nicht um eine Regenerierung, sondern um eine Modifizierung der Lösungsmittelpolarität durch Wahl geeigneter Zusätze (Salze, unpolare Lösungsmittel), so dass die gebildeten Braunprodukte in Lösung gehalten und mit dem Lösungsmittel kontinuierlich entfernt werden.

Auf diese Weise soll eine Adsorption von Braunprodukten und das Fouling des Katalysators von vornherein stark zurückgedrängt bzw. ganz vermieden werden. Eine solche *in situ*-Regenerierung ist der *ex situ*-Variante grundsätzlich aus verfahrenstechnischen Gründen vorzuziehen, da es bei einem kontinuierlichen Prozess nicht zu Produktionsausfällen durch Spülphasen käme. Ein möglicher Nachteil der *in situ*-Variante ist die notwendige Abtrennung der Braunprodukte aus dem Produktgemisch, was jedoch durch geeignete Adsorptionsmittel technisch zu bewerkstelligen wäre.

Auf der Basis verschiedener Vorversuche erfolgten die *ex situ*-Regenerierungsansätze mit n-Dodecylamin (DA)-Lösung, Tetrahydrofuran (THF), *tert.*-Butylmethylether (MTBE) und Cyclohexan (CyH). Die *in situ*-Spülversuche erfolgten mit Lösungsmittelgemischen aus Wasser, 2-Propanol, Methanol, CyH und THF in unterschiedlichen Zusammensetzungen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Standard-Reaktionsbedingungen

Im Folgenden sollen die Ergebnisse vorgestellt werden, die sich unter den in Abschnitt 4.3 beschriebenen Standard-Reaktionsbedingungen in den beiden Hydrieranlagen erzielt wurden. Weiterhin werden auch die Ergebnisse in der kontinuierlichen Anlage unter sogenannten Stressbedingungen dargestellt. Für die Bezugssysteme wurden erstmals die Konzentrationen der wichtigsten Zucker und Zuckeralkohole erfasst und in die Auswertung mit einbezogen.

#### 5.1.1 Standard-Ansatz im Batch-Reaktor

Die Reaktionsansätze wurden unter den in Tab. 4-4, Abschnitt 4.3.1 angegebenen Standard-Bedingungen durchgeführt. Dabei erfolgten fünf Standard-Ansätze in unmittelbarer Folge zu Beginn der Forschungsarbeit (ohne Zucker-Analytik), drei weitere Standard-Ansätze wurden über den gesamten Zeitraum der Forschungsarbeit verteilt durchgeführt und gegen Ende der Forschungsarbeit wurden noch einmal vier Ansätze in unmittelbarer Folge durchgeführt. Auf diese Weise sollten auch mögliche langfristige Veränderungen im Reaktionssystem und in der Analytik erfasst werden. Besonders wichtig ist eine einheitliche Vorgehensweise bei der Reaktionsdurchführung und der Probenahme. Erschwert wird dies insbesondere durch die u. U. uneinheitliche Aufheizzeit des Batch-Reaktors zu Beginn der Reaktion.

Die Konzentrations-Zeit-Verläufe sämtlicher Standard-Ansätze sind in Abb. 5-1 und Abb. 5-2 dargestellt. Die Ergebnisse für die Vergleichsparameter Umsatz, Selektivität, Gesamt-Produktausbeute und Anfangsaktivität sind in Tab. 5-1 und Tab. 5-2 zusammengefasst.

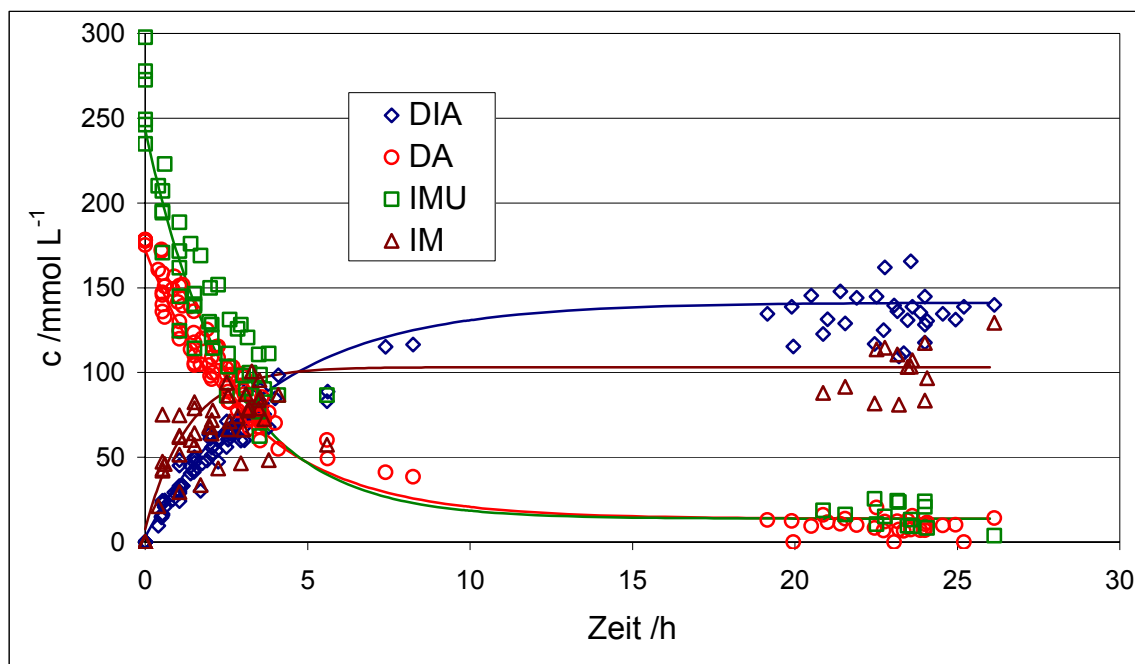


Abb. 5-1: Zeitliche Konzentrationsverläufe und Fitkurven von DIA, DA, IMU und IM bei der reduktiven Aminierung unter Standardbedingungen (150 bar, 50 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C, Typ K-0239, Fa. Heraeus,  $m_{\text{Kat.}}: 0,6 \text{ \% (g}_{\text{Kat.}} \text{ g}_{\text{IMU}}^{-1})$ ,  $\text{IMU/DA} = 1,5$ ).

Wie in Abb. 5-1 und Tab. 5-1 zu sehen ist, lassen sich die Konzentrationsverläufe der Edukte DA und IMU über sämtliche Ansätze gut reproduzieren. Der relative Fehler für die ermittelten Eduktumsätze ist gering und liegt bei 2 % (DA), bzw. 3 % (IMU). Für die Hauptprodukte DIA und IM sind die Abweichungen etwas größer. Vor allem der Konzentrations-Zeit-Verlauf von IM zu Beginn der Reaktion ist aufgrund des in Abschnitt 4.2.2 erwähnten Fehlers in der Analytik schlecht reproduzierbar. Dies führt insbesondere für Isomalt auch zu einem Fehler von ca. 17 % bei der Bestimmung der Anfangsaktivität (Tab. 5-2). Die Anfangsaktivität ist grundsätzlich stark fehlerbehaftet, da sie die Gradensteigung durch 6-7 Messwerte darstellt. Für die Anfangsaktivitäten von DIA, DA und IMU ergibt sich ein Fehler von ca. 10 %.

Die Bildung des Zuckeralkohols Isomalt ist bereits nach ca. 5 h praktisch abgeschlossen. Für das aminierte Hauptprodukt DIA ist dies nach ca. 10 bis 15 h der Fall. Ebenso werden nach ca. 15 h praktisch keine Edukte mehr umgesetzt.

Dies deutet darauf hin, dass zu Beginn der Reaktion hauptsächlich die überschüssige Isomaltulose zum Isomalt hydriert wird, während der Hauptanteil der Isomaltulose durch Osylaminbildung vor der Direkthydrierung geschützt wird und, bedingt durch die relativ langsame Umlagerung freier Isomaltulose zur Isomaltose, auch langsamer zum Zielprodukt DIA reagiert. In den zugehörigen HPLC-Chromatogrammen lässt sich außerdem ausgehend vom Peakflächenverhältnis aus DIA-1-Peak und ?-Peak feststellen, dass bei der reduktiven Aminierung im Batch-Reaktor vor allem DIA-1 gebildet wird.

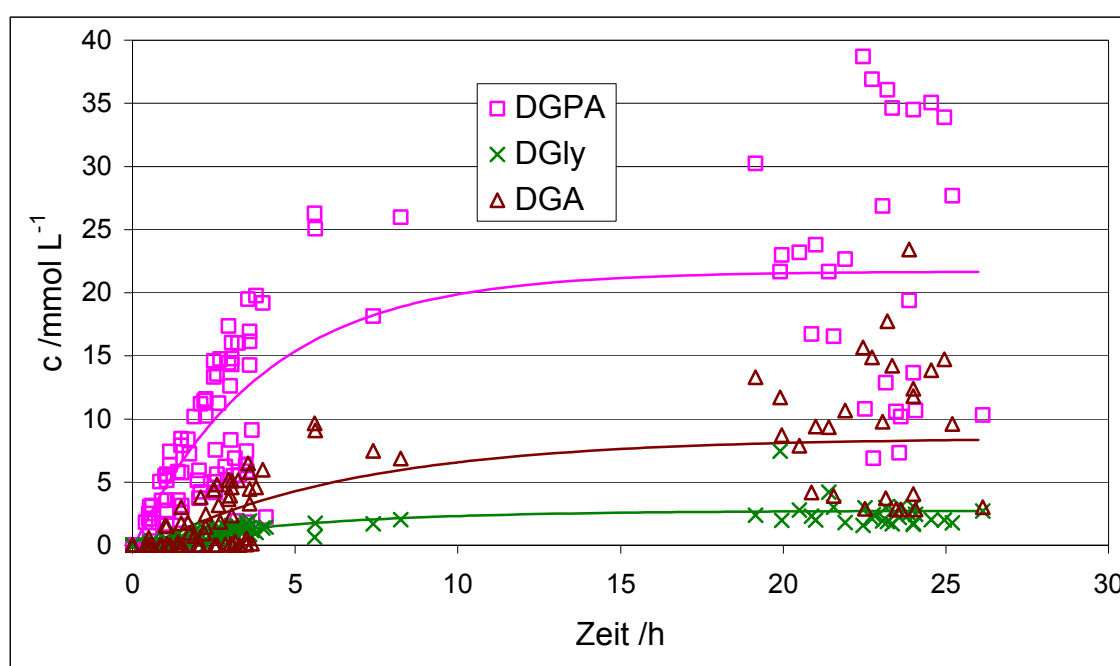


Abb. 5-2: Zeitliche Konzentrationsverläufe und Fitkurven von DGPA, DGA, und DGly bei der reduktiven Aminierung unter Standardbedingungen (150 bar, 50 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C, Typ K-0239, Fa. Heraeus,  $m_{\text{Kat.}}: 0,6 \text{ \% (g}_{\text{Kat.}} \text{ g}_{\text{IMU}}^{-1})$ , IMU/DA = 1,5).

Bei den aminierten Fragmenten DGPA, DGA und DGly ist die Streuung der Ergebnisse wesentlich größer (Abb. 5-2 und Tab. 5-1). Dies ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass bei der Verwendung von Pd/C als Katalysator im Vergleich zu Ra-Ni insgesamt nur sehr wenig Fragmentierungsprodukte entstehen. Die Peakflächen sind daher klein, was grundsätzlich bereits bei der Integration der Peaks zu einem großen relativen Fehler führt.

Weiterhin kann beim Blick auf die Selektivitäten festgestellt werden, dass hinsichtlich der entstehenden Menge an Fragmentierungsprodukten ein großer Unterschied zwischen den Messungen zu Beginn des Untersuchungszeitraums (Ansätze 316-319, 321 und 338) und den Messungen gegen Ende des Untersuchungszeitraums (Ansätze 372 und 401-404) existiert.

Tab. 5-1: Umsätze, Selektivitäten und Gesamtausbeute der aminierten Produkte bei der reduktiven Aminierung unter Standard-Bedingungen (150 bar, 50 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C, Typ K-0239, Fa. Heraeus,  $m_{\text{Kat.}}$ : 0,6 % ( $\text{g}_{\text{Kat.}} \text{g}_{\text{IMU}}^{-1}$ ), IMU/DA = 1,5, Reaktionszeit: 24 h).

Ansatz	Umsatz /%		Selektivität /%				Ges.- Ausbeute /%
	DA	IMU	DIA	DGPA	DGA	DGly	
316	94	n. b.	86	13	6	3	102
317	98	n. b.	81	15	6	1	100
318	94	n. b.	78	22	8	1	104
319	95	n. b.	75	15	6	1	93
321	96	n. b.	74	18	10	1	99
338	96	90	67	21	9	1	94
372	94	92	84	8	2	2	90
401	92	93	77	10	2	2	84
402	95	95	97	4	0	1	97
403	93	97	79	6	2	1	82
404	91	97	87	6	2	2	88
<b>Mittelwert (alle Ansätze)</b>	<b>94</b>	<b>94</b>	<b>81</b>	<b>13</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>94</b>
<i>abs. Std.-Abw.</i>	<i>2.1</i>	<i>2.6</i>	<i>8.0</i>	<i>6.2</i>	<i>3.4</i>	<i>0.5</i>	<i>7.1</i>
<i>Fehler /%</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>10</i>	<i>49</i>	<i>70</i>	<i>35</i>	<i>8</i>
<b>Mittelwert (316-321)</b>	<b>96</b>	<b>-</b>	<b>79</b>	<b>17</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>88</b>
<i>abs. Std.-Abw.</i>	<i>0.9</i>	<i>-</i>	<i>6.8</i>	<i>5.7</i>	<i>3.5</i>	<i>0.3</i>	<i>6.7</i>
<i>Fehler /%</i>	<i>1</i>	<i>-</i>	<i>9</i>	<i>34</i>	<i>49</i>	<i>23</i>	<i>8</i>
<b>Mittelwert (401-404)</b>	<b>92</b>	<b>95</b>	<b>85</b>	<b>7</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>100</b>
<i>abs. Std.-Abw.</i>	<i>1.7</i>	<i>2.0</i>	<i>9.3</i>	<i>2.5</i>	<i>1.1</i>	<i>0.2</i>	<i>3.8</i>
<i>Fehler /%</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>11</i>	<i>36</i>	<i>71</i>	<i>12</i>	<i>4</i>

n. b.: nicht bestimmt.

Tab. 5-2: Anfangsaktivitäten und IMU-bezogene Ausbeuten von DIA und IM bei der reduktiven Aminierung unter Standard-Bedingungen (150 bar, 50 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C, Typ K-0239, Fa. Heraeus,  $m_{\text{Kat.}}$ : 0,6 % ( $g_{\text{Kat.}} \cdot g_{\text{IMU}}^{-1}$ ), IMU/DA = 1,5, Reaktionszeit: 24 h).

Ansatz	Anfangsaktivität /mmol L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>				Ausbeute bez. auf IMU /%	
	DIA	DA	IMU	IM	DIA	IM
316	21.0	28.5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
317	19.6	29.9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
318	21.4	29.5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
319	21.9	25.6	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
321	17.1	28.3	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
338	17.7	24.4	29.7	8.4	46	33
372	19.1	23.2	37.6	11.0	47	38
401	16.6	23.8	32.4	8.8	54	38
402	21.5	26.1	34.2	10.9	59	39
403	21.0	22.3	35.8	12.8	48	37
404	17.5	22.8	29.2	9.0	57	47
<b>Mittelwert (alle Ansätze)</b>	<b>19</b>	<b>26</b>	<b>33</b>	<b>10</b>	<b>55</b>	<b>41</b>
<i>abs. Std.-Abw.</i>	2.0	2.8	3.4	1.7	5.3	4.3
<i>Fehler /%</i>	10	11	10	17	10	10
<b>Mittelwert (316-321)</b>	<b>20</b>	<b>28</b>	-	-	-	-
<i>abs. Std.-Abw.</i>	2.1	2.2	-	-	-	-
<i>Fehler /%</i>	11	8	-	-	-	-
<b>Mittelwert (401-404)</b>	<b>19</b>	<b>24</b>	<b>33</b>	<b>10</b>	<b>57</b>	<b>42</b>
<i>abs. Std.-Abw.</i>	2.4	1.7	2.8	1.9	5.4	4.7
<i>Fehler /%</i>	13	7	9	18	9	11

n. b.: nicht bestimmt.

Mögliche Gründe hierfür sind die Verwendung einer neuen Katalysatorcharge, die Verwendung anderer Kalibrierfunktionen bei der Peakflächenauswertung und vor allem die bereits in Abschnitt 4.2.1 angeführte unzureichende Reproduzierbarkeit der RP-HPLC über längere Zeiträume hinweg.



Als Referenz wird daher kein einheitlicher Mittelwert aus allen Standard-Ansätzen über den gesamten Zeitraum dieser Forschungsarbeit gebildet, sondern der Mittelwert aus den jeweils zeitnah durchgeführten Standard-Ansätzen. Auf diese Weise ist eine bessere Vergleichbarkeit gewährleistet. Weiterhin werden im Folgenden bei der Interpretation der Messergebnisse nur solche Abweichungen als bedeutend angesehen, die über die hier angegebenen Schwankungsbreiten der Messwerte hinausgehen.

### 5.1.2 Standard-Ansatz in der kontinuierlichen Anlage

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, betrug die Laufzeit der Versuche in der kontinuierlichen Anlage im Rahmen des Vorgängerprojektes in der Regel ca. 70 h. Für einige Betrachtungen hat sich dieser Zeitraum auch als ausreichend erwiesen, da im Vergleich zu einem Standard-Ansatz bereits nach kurzer Laufzeit starke Abweichungen nach oben oder unten beobachtet werden konnten. Es soll jedoch ausdrücklich betont werden, dass sich nach 70 h unter den bislang getesteten Bedingungen kein stationäres Aktivitätsniveau einstellt. Bei Verwendung von Raney-Nickel nimmt die Aktivität bezüglich DIA stetig ab ( $\Delta a_{24-70} \approx -10\%$ ), während bei Verwendung des Standard-Pd/C-Katalysators eine Aktivitätszunahme beobachtet wird ( $\Delta a_{24-70} \approx +30\%$ ). Weiterhin wurden nur das Edukt n-Dodecylamin (DA) und die aminierten Produkte Dodecylisomaltamin (DIA), Dodecylglucopyranosyl-glycerinamin (DGLA) und Dodecylglucamin (DGA) quantitativ erfasst.

In der vorliegenden Arbeit betrug die Laufzeit von Standard-Ansätzen zunächst ebenfalls höchstens 70 h (ca. 3 d). Da später bei einigen anderen Ansätzen längere Laufzeiten gewählt wurden, erfolgen dann zum Vergleich auch längere Standard-Ansätze mit Laufzeiten bis zu 100 h. Zudem erfolgt ein Langzeit-Versuch unter Standard-Bedingungen (ca. 380 h  $\approx$  16 d), um abschätzen zu können, wie lange die Reaktion unter Standard-Bedingungen mit wirtschaftlich sinnvollen Raum-Zeit-Ausbeuten zu betreiben ist.

Da viele Ansätze zur Katalysator-Regenerierung unter Stressbedingungen durchgeführt werden, erfolgt auch ein längerer Ansatz unter Stressbedingungen, der dann für die anderen Ansätze als Bezugssystem dient.

Wie bereits in Abschnitt 2.3 geschildert, sollten bei Ansätzen in der kontinuierlichen Anlage im Idealfall (idealer kontinuierlicher Rührkessel, konstante Katalysator-Aktivität) nach einer Einlaufphase alle Konzentrationen über die Anlagenlaufzeit konstant bleiben. Dies ist hier aber nicht der Fall, da sich die Katalysatoraktivität ändert. Daher wird grundsätzlich bei der Betrachtung von Ansätzen in der kontinuierlichen Anlage nicht die Konzentration gegen die Anlagen-Laufzeit aufgetragen, um Verwechslungen mit Konzentrations-Zeit-Diagrammen von Batch-Ansätzen zu vermeiden.

Weiterhin ist ein reines Konzentrations-Laufzeit-Diagramm auch unter Umständen deshalb verwirrend, weil über die Laufzeit zunehmende **Produkt**-Konzentrationen positiv zu bewerten sind (Ausbeute nimmt zu), während zunehmende **Edukt**-Konzentrationen negativ zu bewerten sind (Umsatz nimmt ab). Es werden daher im Folgenden vor allem Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die Laufzeit aufgetragen. Da sich keine stationären Konzentrationen einstellen, sollen auch keine Selektivitäten, Ausbeuten oder Umsätze zu einzelnen Zeitpunkten herausgegriffen werden, da dies ohnehin nur „Momentaufnahmen“ sind. Stattdessen ist auch hier ein zeitlicher Verlauf des jeweiligen Parameters aussagekräftiger.

#### 5.1.2.1 Standard-Ansatz mit 100 h Laufzeit

Über den gesamten Zeitraum dieser Forschungsarbeit erfolgten mehrere Ansätze unter Standard-Reaktionsbedingungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und der allgemeinen Zuverlässigkeit der Anlage und der Analytik. Abb. 5-3 zeigt die zeitlichen Reaktionsgeschwindigkeits-Verläufe der Produkte DIA, DGPA, DGA und DGly und des Eduktes DA über einen Zeitraum von 100 h, wobei die Punkte aus den Messungen stammen und jeweils eine Ausgleichskurve angepasst ist.

Wie die Abb. 5-3 zeigt, ist die Reproduzierbarkeit für DIA recht gut, für die anderen Substanzen aber nur befriedigend. Bei den Bestandteilen mit vergleichsweise niedrigen Konzentrationen, insbesondere DGA und DGly ist dies durch den größeren relativen Fehler bei der Peakflächenauswertung zu erklären. Die starke Streuung der DA-Messwerte ist jedoch unbefriedigend. Neben dem insgesamt höheren analytischen Fehler für DA kommen auch Schwankungen des Füllstands und dessen insgesamt unzureichende Reproduzierbarkeit als Ursache für die Streuung der Messwerte in Betracht.

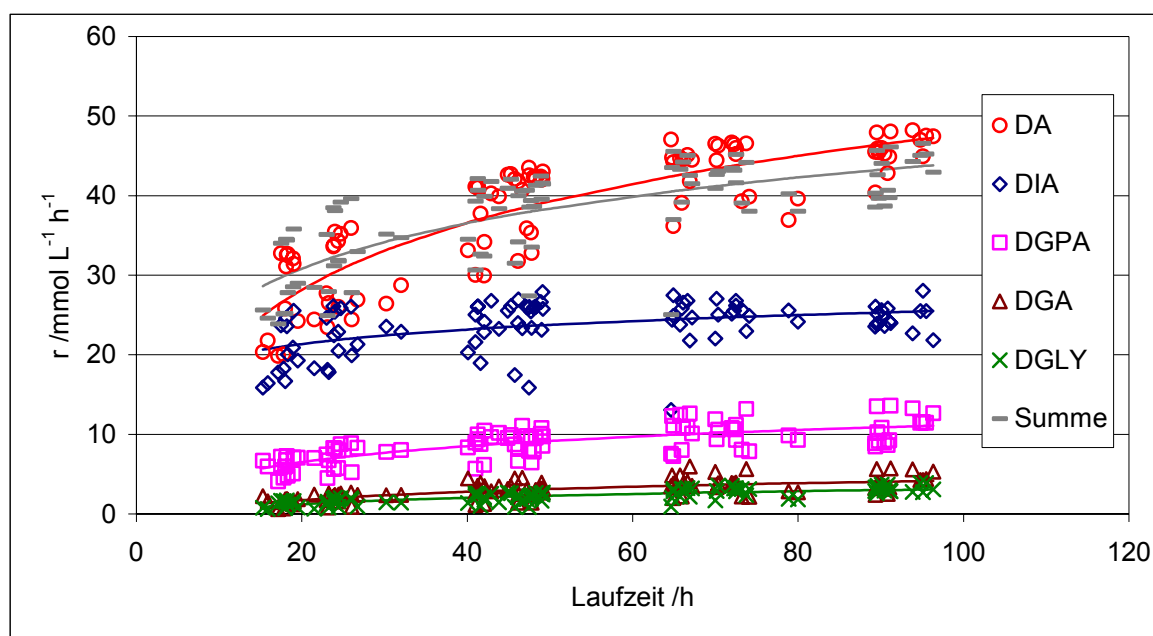


Abb. 5-3: Zeitlicher Verlauf der Messwerte und Fitkurven von  $r(\text{DIA})$ ,  $r(\text{DGPA})$ ,  $r(\text{DGA})$ ,  $r(\text{DGly})$ , der Summe aller aminierte Produkte und  $r(\text{DA})$  unter Standardbedingungen (150 bar, 75 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}$ : 5,0 g,  $\text{IMU/DA}$  = 1,5;  $\dot{m}_{\text{gesamt}}$ : 0,8 g min<sup>-1</sup>,  $\langle \tau \rangle$ : 125 min,  $V_R$ : 100 ml, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>).

Weiterhin ist zu sehen, dass  $r(\text{DIA})$  innerhalb von 100 h nach anfänglicher Zunahme scheinbar einem stationären Wert zustrebt, während die Bildungsgeschwindigkeiten der aminierte Fragmente DGPA, DGA und DGly noch weiter zunehmen. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Eduktes DA und die Summe der Bildungsgeschwindigkeiten aller aminierte Produkte verlaufen im Rahmen der Genauigkeit deckungsgleich (Abb. 5-3).

Somit ist anzunehmen, dass sämtliches umgesetztes DA nur zu analysierbaren aminierten Produkten abreagiert. Dies schließt die Bildung von Braunprodukten innerhalb dieses Zeitraums jedoch nicht völlig aus, da auch Reaktionswege zu Braunprodukt-Vorstufen existieren, bei denen Amine als Basen katalytisch wirksam sind und nicht notwendigerweise quantitativ in die Braunprodukte eingebaut werden.

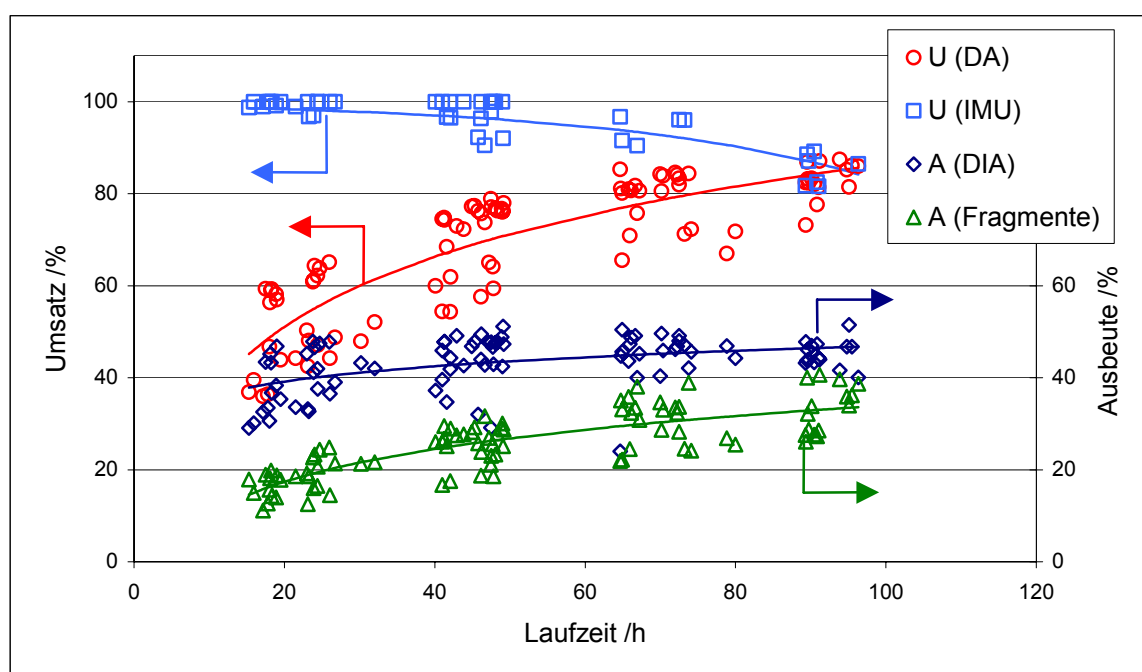


Abb. 5-4: Zeitlicher Verlauf der Messwerte und Fitkurven von U (DA), U (IMU), A (DIA) und A (aminierte Fragmente) unter Standardbedingungen (150 bar, 75 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}$ : 5,0 g, IMU/DA = 1,5,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}$ : 0,8 g min<sup>-1</sup>,  $\tau$ : 125 min,  $V_R$ : 100 ml, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>).

Der Blick auf die zeitlichen Verläufe der Eduktumsätze und Ausbeuten an aminierten Produkten in Abb. 5-4 ergänzt die bisherigen Beobachtungen. So beträgt U (IMU) zu Beginn nahezu 100 %, nimmt aber von Beginn an leicht ab. Der DA-Umsatz steigt mit zunehmender Laufzeit von lediglich 50 % zu Beginn auf ca. 85-90 % nach 100 h an. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass die DIA-Ausbeute im Verlauf von 100 h ca. 50 % erreicht, aber weniger stark zunimmt als die Ausbeute an aminierten Fragmenten. Insgesamt wird nach 100 h Laufzeit eine Gesamtausbeute an aminierten Produkten von ca. 80 % erreicht.

Die Betrachtung der entstandenen Zucker und Zuckeralkohole erfolgt in Abb. 5-5. Zur besseren Übersicht sind die Zuckerfragmente GGLA, GLU und FRU sowie die hydrierten Zuckerfragmente GGLC, SOB und GLC jeweils zusammengefasst, da deren Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen mit IMU und IM etwa eine Größenordnung kleiner sind. Die Bildungsgeschwindigkeit von IM nimmt von Beginn der Reaktion an deutlich ab, was innerhalb von 100 h zu einem Aktivitätsverlust bezüglich IM von ca. 50 % führt. Wie anhand des Umsatzverlaufs in Abb. 5-4 zu sehen ist, bleibt die IMU-Reaktionsgeschwindigkeit gleichzeitig auf relativ hohem Niveau.

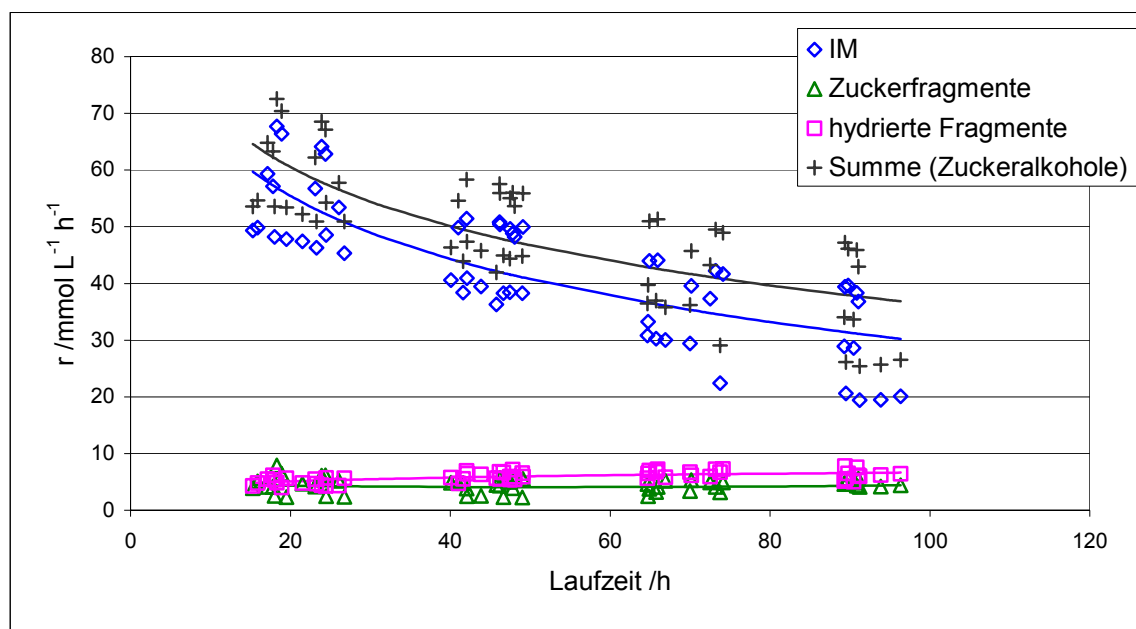


Abb. 5-5: Zeitlicher Verlauf und Fitkurven von  $r(\text{alle Zuckeralkohole})$ ,  $r(\text{IM})$ ,  $r(\text{Zuckerfragmente})$  und  $r(\text{hydrierte Fragmente})$  unter Standardbedingungen (150 bar, 75 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}$ : 5,0 g,  $\text{IMU/DA} = 1,5$ ,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}$ : 0,8 g min<sup>-1</sup>,  $\langle \tau \rangle$ : 125 min,  $V_R$ : 100 ml, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>).

Der Verlauf der IM-Bildungsgeschwindigkeit legt nahe, dass die Hydrieraktivität des Katalysators bereits von Beginn der Reaktion an abnimmt. Dies betrifft zunächst mit der Direkthydrierung von IMU/IMO zu IM die wichtigste Konkurrenzreaktion der reduktiven Aminierung, weshalb die DIA-Bildungsgeschwindigkeit im gleichen Zeitraum zunimmt (siehe Abb. 5-3).

Bedingt durch die Abnahme der Hydrieraktivität steht auch mehr IMU für Nebenreaktionen zur Verfügung. Die gebildeten Zuckerfragmente reagieren aber offensichtlich schnell weiter, weshalb innerhalb des Beobachtungszeitraums von 100 h die Konzentration der Zuckerfragmente GGLA, GLU und FRU weitgehend konstant bleibt. Dagegen kommt es aber zu einer vermehrten Bildung aminierter Fragmente (DGPA, DGA, DGly; siehe Abb. 5-3) sowie zu einer leichten Zunahme der Bildungsgeschwindigkeit von direkt hydrierten Zuckerfragmenten GGLC, SOB und GLC, welche die starke Abnahme der Summe aller Zuckeralkohol-Bildungsgeschwindigkeiten (IM, GGLC, SOB und GLC) aber kaum beeinflusst (Abb. 5-5).

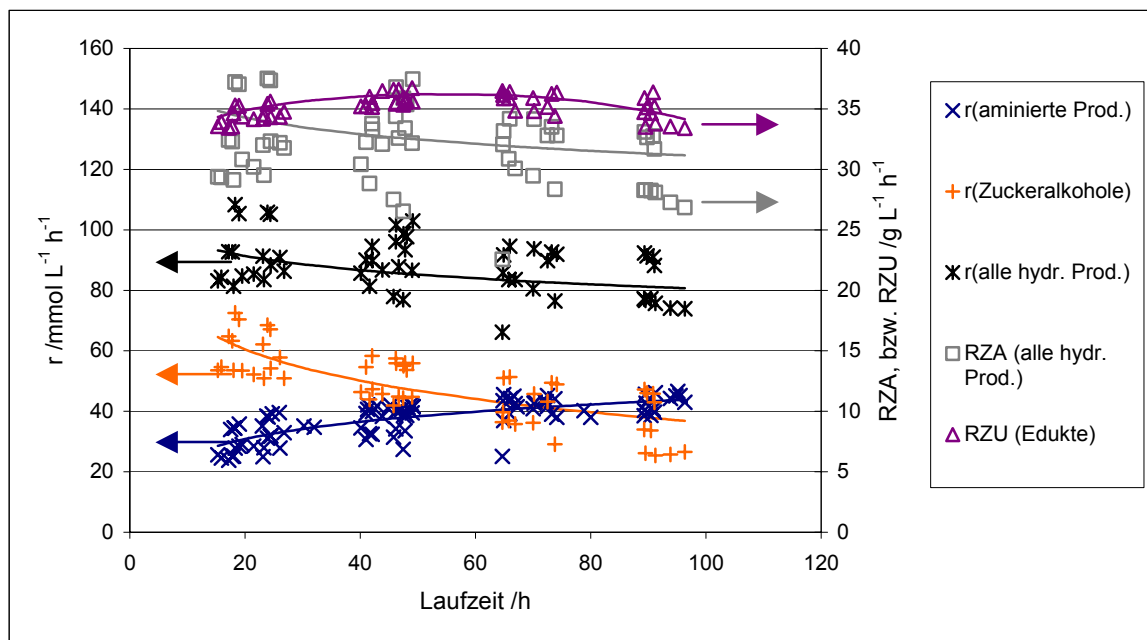


Abb. 5-6: Zeitlicher Verlauf der Messwerte und Fitkurven von  $r(\text{aminierter Produkte})$ ,  $r(\text{Zuckeralkohole})$  und  $r(\text{alle hydrierten Produkte})$  sowie  $RZA(\text{alle hydrierten Produkte})$  und  $RZU(\text{Edukte})$  unter Standardbedingungen (150 bar, 75 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}: 5,0 \text{ g}$ ,  $IMU/DA = 1,5$ ,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}: 0,8 \text{ g min}^{-1}$ ,  $\langle \tau \rangle: 125 \text{ min}$ ,  $V_R: 100 \text{ ml}$ , Rührer:  $1400 \text{ min}^{-1}$ ).

In Abb. 5-6 sind noch einmal die summierten Bildungsgeschwindigkeiten für aminierte Produkte, Zuckeralkohole und für sämtliche hydrierte Produkte einerseits, sowie die Raum-Zeit-Ausbeute sämtlicher hydrierter Produkte und der Raum-Zeit-Umsatz sämtlicher Edukte andererseits über die Laufzeit von 100 h aufgetragen.

Die Abbildung zeigt eine zunehmende Differenz zwischen der Menge an eingesetzten Edukten und der Masse an analysierbaren Produkten (Verläufe von  $RZA_{\text{Produkte}}$  und  $RZU_{\text{Edukte}}$ ), die auf unerwünschte Braunproduktbildung schließen lässt. Weiterhin verdeutlichen die Verläufe der Bildungsgeschwindigkeiten die positiv zu bewertende Selektivitäts-Verschiebung des Katalysators von der Zuckeralkohol-Bildung hin zur Bildung aminierter Produkte bei gleichzeitig insgesamt leicht abnehmender Hydrieraktivität.

Prinzipiell sind Aktivitätsveränderungen und Selektivitätsverschiebungen bei heterogen katalysierten Reaktionen nicht ungewöhnlich. Grund dafür können Veränderungen auf der Katalysatoroberfläche während einer Einlaufphase sein. So kann es bei der Bildung großer Moleküle beispielsweise von Vorteil sein, wenn zunächst kleine Poren durch Verschmutzungen verstopfen, so dass nur noch größere Poren aktive Zentren aufweisen. Gebildete Produkte können dann aus den größeren Poren schneller wieder hinaus diffundieren, wodurch die aktiven Zentren früher für neue Eduktmoleküle zur Verfügung stehen. Dieser Prozess kann u. U. die effektive Zielprodukt-Bildungsgeschwindigkeit erhöhen, obwohl durch das Blockieren der kleineren Poren die Gesamtanzahl an aktiven Zentren verringert wird. In diesem Fall würde die Selektivität bezüglich großer Hydrierprodukte gegenüber der Selektivität bezüglich kleiner Hydrierprodukte zunehmen.

Auch der umgekehrte Fall ist denkbar. So kann Katalysator-Fouling, abhängig von der ursprünglichen Porenstruktur und –größe sowie der Beschaffenheit des „Schmutzes“, zu einer Verkleinerung des Porenradius, bzw. Verengung des Poreneingangs führen ohne die Poren völlig zu verstopfen. In diesem Fall reduziert sich u. U. die Anzahl der für große Moleküle zugänglichen aktiven Zentren, während sie für kleinere Moleküle weitgehend gleich bleibt. In einem solchen Fall sollte die Selektivität bezüglich kleiner Hydrierprodukte gegenüber der Selektivität bezüglich großer Hydrierprodukte zunehmen.

Im vorliegenden Fall trifft allem Anschein nach keiner der beiden oben geschilderten Vorgänge zu. Zwar nimmt bei den aminierten Produkten die Bildungsgeschwindigkeit der aminierten Fragmente DGPA, DGA und DGly besonders stark zu, aber bei den Zuckeralkoholen ist dies für die hydrierten Fragmente GGLC, SOB und GLC nicht der Fall. Stattdessen kommt es beim verwendeten Pd/C-Katalysator innerhalb einer Laufzeit von 100 h zu einer durchaus erwünschten Selektivitäts-Verschiebung von Zuckeralkoholen hin zu aminierten Produkten. Eine mögliche Ursache hierfür kann die Ausbildung einer grundsätzlich höheren Hydrier-Selektivität des Katalysators bezüglich der C=N-Doppelbindung im Vergleich zur C=O-Doppelbindung sein.

Weiterhin besteht ein Polaritätsunterschied zwischen den unpolaren (n-Dodecyl-) Osylaminen einerseits und polaren Zuckern andererseits. Auch dies kann aufgrund der damit einhergehenden unterschiedlich ausgeprägten Adsorption am Katalysator für die unterschiedliche Hydrierselektivität verantwortlich sein. Es ist jedoch auf Basis der bisherigen Untersuchungen nicht möglich hierüber zu einer eindeutigen Aussage zu kommen.

Schließlich zeigt in Abb. 5-6 einerseits die Abnahme der Gesamt-Hydriergeschwindigkeit und andererseits die existierende Differenz zwischen dem gesamten Edukt-Raum-Zeit-Umsatz und der gesamten Produkt-Raum-Zeit-Ausbeute an, dass ein Teil der eingesetzten Edukte zu nicht erfassten Produkten abreagiert, wobei es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Braunprodukte handelt. Es deuten somit alle Anzeichen darauf hin, dass der Katalysator von Beginn an einer Desaktivierung unterliegt. Dies betrifft innerhalb einer Laufzeit von 100 h vor allem die unerwünschte direkte Hydrierung von Zuckern zu Zuckeralkoholen (IMU/IMO zu IM).



### 5.1.2.2 Langzeit-Ansatz unter Standard-Bedingungen

Die bisherigen Untersuchungen im Rahmen des Vorgängerprojekts umfassten bis auf eine Ausnahme lediglich eine Laufzeit von ca. 70 h. Die Beobachtungen aus dem vorangegangenen Abschnitt zeigen eine Verschiebung der Hydrier-Selektivität und eine leichte Abnahme der Katalysatoraktivität innerhalb einer Laufzeit von 100 h. Die vorangegangene Messung wirft selbstverständlich die Frage auf, wohin sich Aktivität und Selektivität bei deutlich längeren Laufzeiten entwickeln. Daher ist zur Beurteilung der Katalysator-Lebensdauer die Betrachtung der Reaktion über einen längeren Zeitraum nötig.

Aus diesem Grund erfolgte ein Ansatz unter Standard-Reaktionsbedingungen mit einer Laufzeit von 380 h (ca. 2 Wochen). Der sichere Betrieb der Anlage über diesen Zeitraum war durch die weitgehende Automatisierung der Anlage gewährleistet. Aufgrund der großen Unsicherheit bei der Bestimmung des Füllstands war es jedoch nötig, die Anlage mindestens einmal pro Woche zu öffnen, den Füllstand visuell zu überprüfen und gegebenenfalls auszugleichen. Die Füllstandsproblematik sowie das praktische Vorgehen bei der visuellen Füllstandskontrolle sind ausführlich im Anhang geschildert (s. Abschnitt 8.3.2.3).

In Abb. 5-7 erfolgt die Darstellung der Bildungsgeschwindigkeiten der aminierten Produkte sowie der Reaktionsgeschwindigkeit von n-Dodecylamin über eine Laufzeit von 380 h. Als Anhaltspunkt sind in dieser und den folgenden Abbildungen auch die jeweiligen Fitkurven des Standards über 100 h eingezeichnet.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Hauptprodukts DIA ab einer Laufzeit von etwa 100 h abnimmt, während die Bildungsgeschwindigkeiten der aminierten Fragmentierungsprodukte nach einer Einfahrphase von etwa 100 h auf einem konstanten Niveau bleiben, bis sie ab ca. 350 h ebenfalls beginnen abzunehmen. Die DA-Reaktionsgeschwindigkeit bleibt nach 100 h ebenfalls konstant.

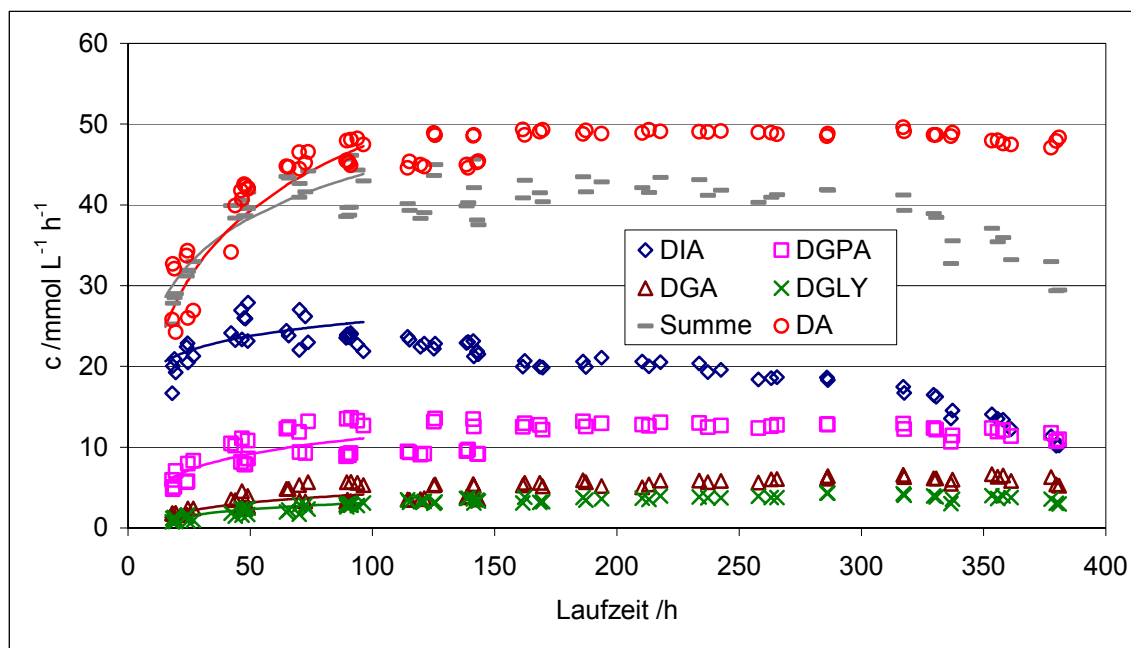


Abb. 5-7: Verlauf von  $r(\text{DIA})$ ,  $r(\text{DGPA})$ ,  $r(\text{DGA})$ ,  $r(\text{DGLy})$ , der Summe aller aminierten Produkte und  $r(\text{DA})$  unter Standardbedingungen (150 bar, 75 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}$ : 5,0 g,  $\text{IMU/DA} = 1,5$ ,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}$ : 0,8 g min<sup>-1</sup>,  $\langle \tau \rangle$ : 125 min,  $V_R$ : 100 ml, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>).

Weiterhin ist zu erkennen, dass mit zunehmender Laufzeit bei der Reaktionsgeschwindigkeit die Differenz zwischen DA und der Summe aller aminierten Produkte zunimmt. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei einer Laufzeit > 100 h zunehmend auch DA in Braunprodukte abreagiert. Untermuert wird dies durch die Beobachtung, dass ab ca. 150 h Laufzeit die Produktlösung zunächst schwach gelblich, später (> 300 h) orange bis braun gefärbt ist.

Abb. 5-8 zeigt den zeitlichen Verlauf der Eduktumsätze sowie der Produktausbeuten. Zum einen ist zu sehen, dass der DA-Umsatz nach ca. 100-150 h Einfahrphase ein konstante Niveau von ca. 90 % hält.

Der IMU Umsatz nimmt näherungsweise linear von 100 % zu Beginn der Reaktion auf ca. 60 % nach 380 h ab. Weiterhin zeigt sich deutlich, dass die DIA-Ausbeute nur kurz ein Niveau von 50 % erreicht und im weiteren Verlauf wieder abnimmt. Gegen Ende des Versuchs ( $t = 380$  h) beträgt die A (DIA) noch 20 %.

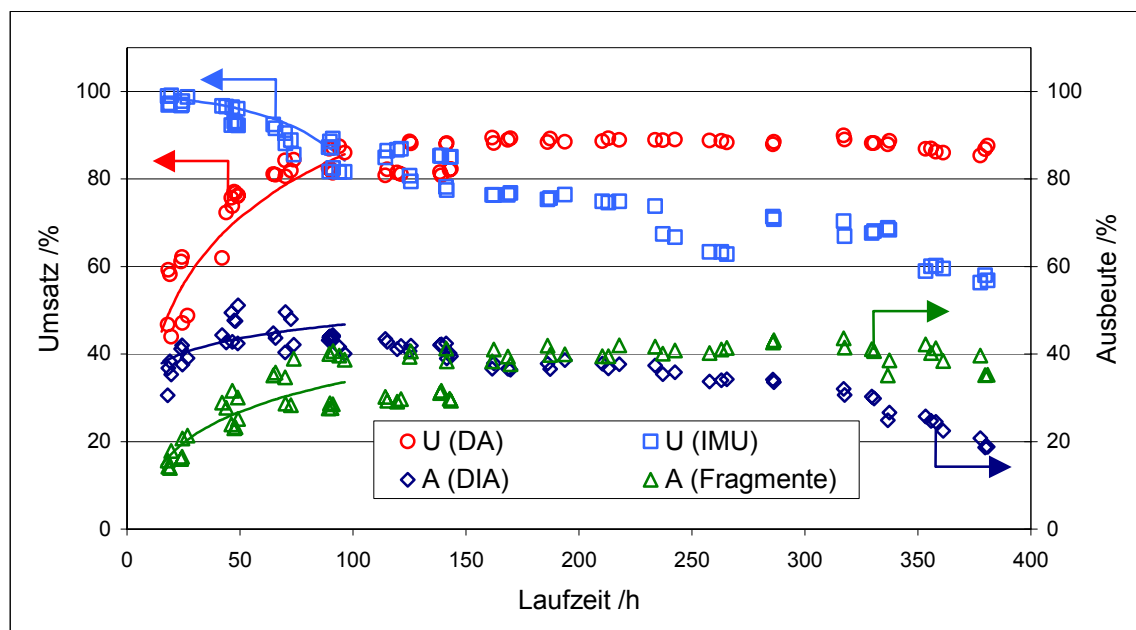


Abb. 5-8: Verlauf von U (DA), U (IMU), A (DIA) und A (aminierte Fragmente) unter Standardbedingungen (150 bar, 75 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}$ : 5,0 g, IMU/DA = 1,5,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}$ : 0,8 g min<sup>-1</sup>,  $\langle \tau \rangle$ : 125 min,  $V_R$ : 100 ml, 1400 min<sup>-1</sup>).

Die Ausbeute an aminierte Fragmenten nimmt noch bis gegen Ende des Versuchs weiter zu und erreicht nach 380 h ca. 40 %, wobei sich hier, vor allem in Verbindung mit den Betrachtungen aus Abb. 5-7, abzeichnet, dass es nach dem Durchlaufen eines Maximums ebenfalls zu einer relativ raschen Abnahme kommt.

In Abb. 5-9 sind die Bildungsgeschwindigkeiten von IM, den Zuckerfragmenten (GGLA, GLU, FRU), den hydrierten Zuckerfragmenten (GGLC, SOB, GLC) sowie die Summe aller entstandenen Zuckeralkohole (IM + hydrierte Fragmente) gegen die Laufzeit aufgetragen. Die bereits im vorangegangenen Abschnitt beobachtete Abnahme der IM-Bildungsgeschwindigkeit setzt sich fort, so dass  $r$  (IM) nach ca. 200 h Anlagen-Laufzeit nur noch etwa 20 % des anfänglichen Wertes beträgt. Dies bestätigt die Annahme aus dem vorangegangenen Abschnitt, wonach es auch bei Verwendung des aktiveren Pd/C-Katalysators unter Standard-Bedingungen von Beginn an zu einer fortschreitenden Desaktivierung des Katalysators kommt.

Weiterhin ist in Abb. 5-9 auch zu sehen, dass der Aktivitätsverlust bezüglich IM nicht durch eine vermehrte Direkthydrierung von kleineren Zuckerfragmenten kompensiert wird.

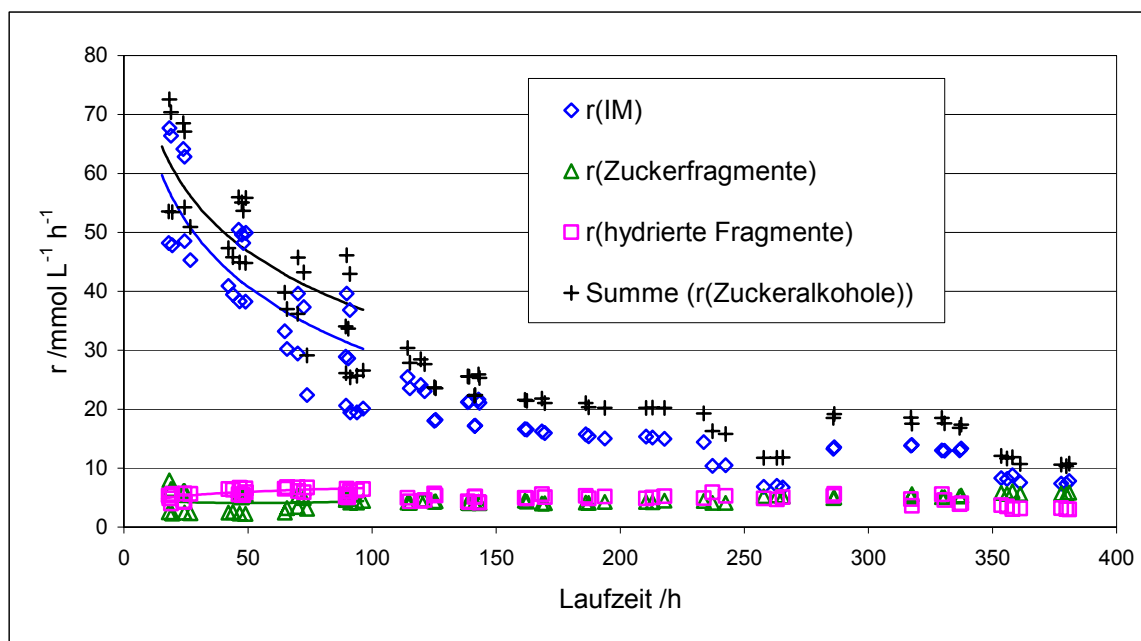


Abb. 5-9: Verlauf von  $r(\text{Zuckeralkohole})$ ,  $r(\text{IM})$ ,  $r(\text{Zuckerfragmente})$  und  $r(\text{hydrierte Fragmente})$  unter Standardbedingungen (150 bar, 75 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}$ : 5,0 g, IMU/DA = 1,5,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}$ : 0,8 g min<sup>-1</sup>,  $\langle \tau \rangle$ : 125 min,  $V_R$ : 100 ml, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>).

In Abb. 5-10 erfolgt die Darstellung der summierten Bildungsgeschwindigkeiten der aminierten Produkte, der Zuckeralkohole sowie sämtlicher hydrierter Reaktionsprodukte. Mit Blick auf die summierten Bildungsgeschwindigkeiten wird über den langen Betrachtungszeitraum nun zweifelsfrei deutlich, was sich bereits bei den Standard-Ansätzen über 100 h abgezeichnet hat: Neben einer Selektivitäts-Verschiebung von Zuckeralkoholen hin zu aminierten Produkten kommt es auch insgesamt zu einem Rückgang der Hydrieraktivität. Dieser Rückgang beträgt innerhalb der Laufzeit von 380 h ca. 50 %.

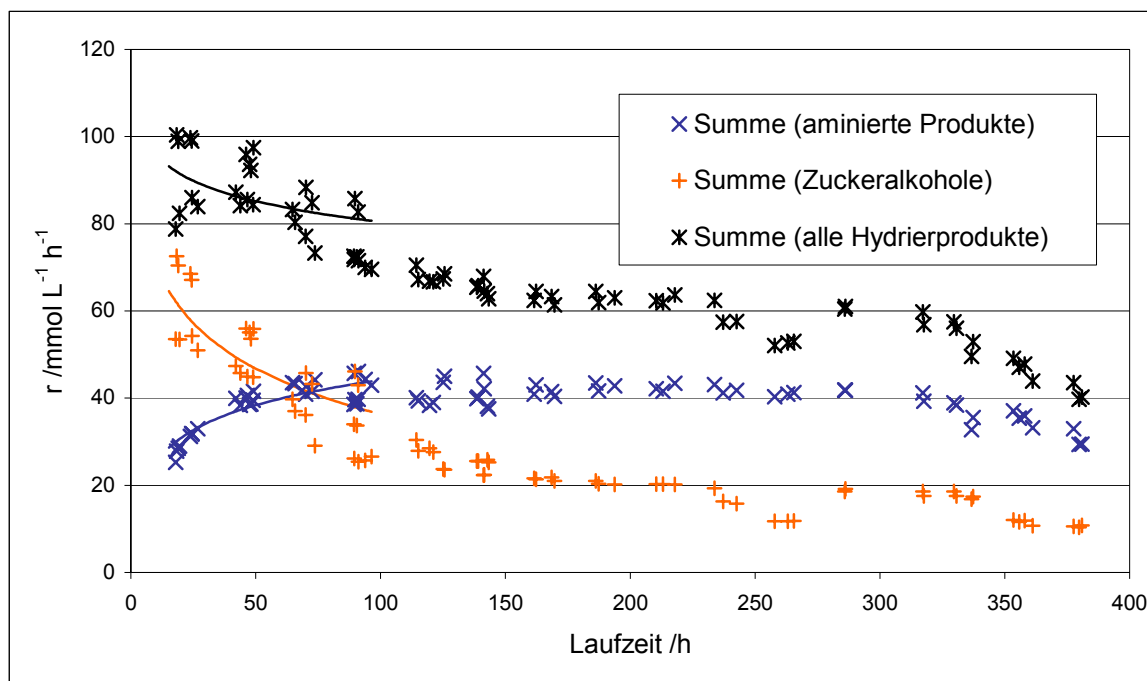


Abb. 5-10: Verlauf von  $r(\text{aminierter Produkte})$ ,  $r(\text{Zuckeralkohole})$  und  $r(\text{alle hydrierten Produkte})$  unter Standardbedingungen (150 bar, 75 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}$ : 5,0 g, IMU/DA = 1,5,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}$ : 0,8 g min<sup>-1</sup>,  $\langle \tau \rangle$ : 125 min,  $V_R$ : 100 ml, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>).

Die Gegenüberstellung von RZU und RZA in Abb. 5-11 zeigt, dass Eduktumsatz wie auch die Ausbeute sämtlicher analysierter Produkte (aminierter Produkte, Zuckeralkohole und Zuckerfragmente) über den betrachteten Zeitraum abnehmen. Die Differenz aus beiden, die Aufschluss über das Ausmaß der Braunproduktbildung liefert, bleibt nach der Einfahrphase auf weitgehend konstantem Niveau.

Insgesamt untermauern die Ergebnisse der Langzeit-Untersuchung die Aussagen des vorangegangenen Abschnitts 5.1.2.1. Neben einer erwünschten Selektivitäts-Verschiebung von Zuckeralkoholen hin zu aminierten Zuckern kommt es auch zu einer Abnahme der Gesamt-Hydrieraktivität. Ein stationärer Zustand stellt sich nicht ein. Eine weitergehende Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse aus den Ansätzen unter Standard-Reaktionsbedingungen erfolgt in Abschnitt 5.1.4.

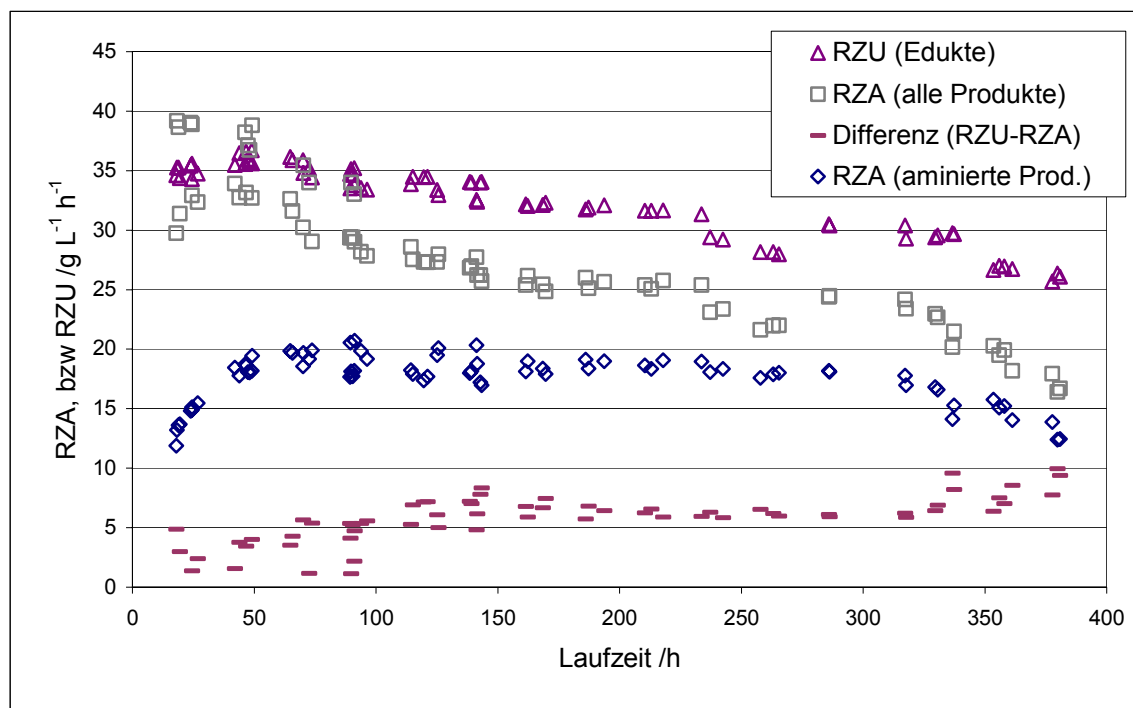


Abb. 5-11: Verlauf von RZU (Edukte), RZA (Produkte), RZA (aminierte Produkte) und der Differenz aus RZU (Edukte) und RZA (alle Produkte) unter Standardbedingungen (150 bar, 75 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}$ : 5,0 g, IMU/DA = 1,5,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}$ : 0,8 g min<sup>-1</sup>,  $\langle \tau \rangle$ : 125 min,  $V_R$ : 100 ml, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>).

### 5.1.3 Stresstest

Bei Betrachtung der aminierten Produkte unter Standard-Reaktionsbedingungen (75 °C, IMU/DA = 3,4, bzw. 1,5) zeichnet sich innerhalb von 100 h noch keine Desaktivierung des Pd/C-Katalysators ab. Daher erfolgen auch Ansätze unter „schärferen“ Bedingungen (90 °C, IMU/DA = 1) als sogenannte Stresstests, die zu einer schnelleren Desaktivierung führen und so die Betrachtungszeiträume bei der Desaktivierung und möglichen Regenerierungsstrategien verkürzen.

Abb. 5-12 zeigt den Reaktionsgeschwindigkeits-Verlauf der aminierten Produkte und von DA unter Stressbedingungen als Punkte. Die entsprechenden Verläufe unter Standard-Bedingungen sind als Linien eingezeichnet. Diese Art der Auftragung wird auch in den folgenden Abbildungen verwendet.

Die im Vergleich zu den Standard-Bedingungen deutlich höhere DA-Aktivität erklärt sich durch die höhere DA-Ausgangskonzentration von  $175 \text{ mmol L}^{-1}$  (unter Stressbedingungen) gegenüber  $117 \text{ mmol L}^{-1}$  (unter Standardbedingungen).

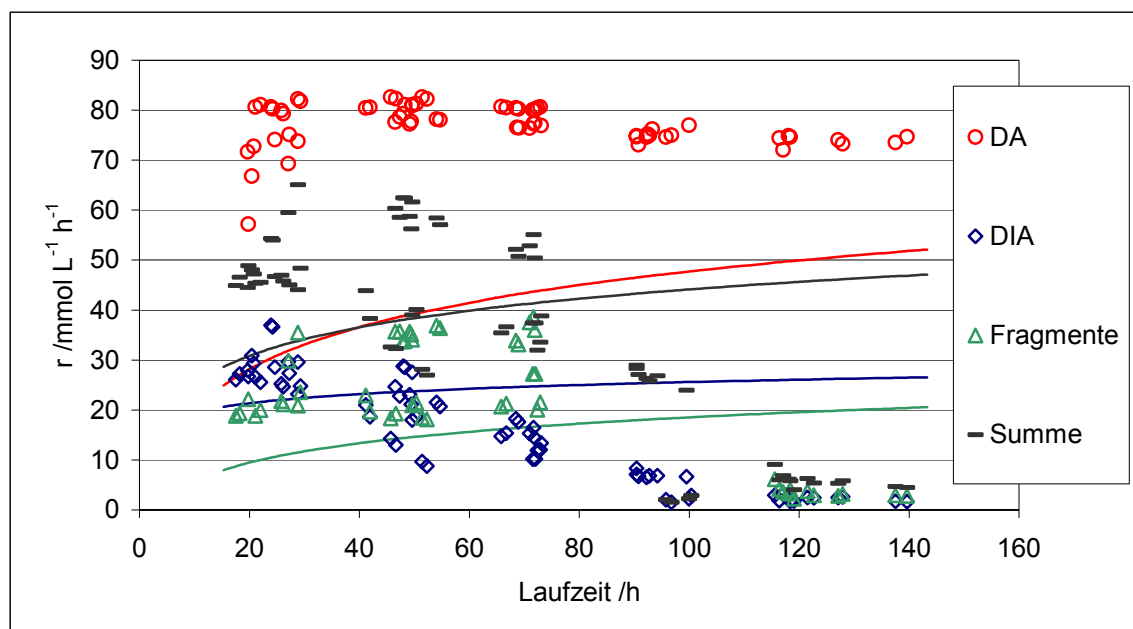


Abb. 5-12: Punkte: Verlauf von  $r(\text{DA})$ ,  $r(\text{DIA})$ ,  $r(\text{aminierte Fragmente})$ , und  $r(\text{Summe aller aminierten Produkte})$  unter Stressbedingungen (150 bar,  $90^\circ\text{C}$ , pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}: 5,0 \text{ g}$ ,  $\text{IMU/DA} = 1$ ,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}: 0,8 \text{ g min}^{-1}$ ,  $\langle\tau\rangle: 125 \text{ min}$ ,  $V_{\text{R}}: 100 \text{ ml}$ , Rührer:  $1400 \text{ min}^{-1}$ ). Linien: Verlauf der entsprechenden Größen unter Standardbedingungen.

Es ist deutlich zu sehen, dass die DIA-Bildungsgeschwindigkeit zwar innerhalb der ersten 20-50 h über dem Standard-Niveau liegt, aber von Beginn an linear abnimmt und schon nach ca. 100 h Laufzeit praktisch gegen Null geht. Gleiches gilt für die Bildungsgeschwindigkeiten der aminierten Fragmente, wobei hier im zeitlichen Verlauf noch ein Maximum nach ca. 60-70 h Laufzeit zu erkennen ist und die Aktivität erst nach ca. 120 h bis auf nahezu Null zurückgegangen ist.

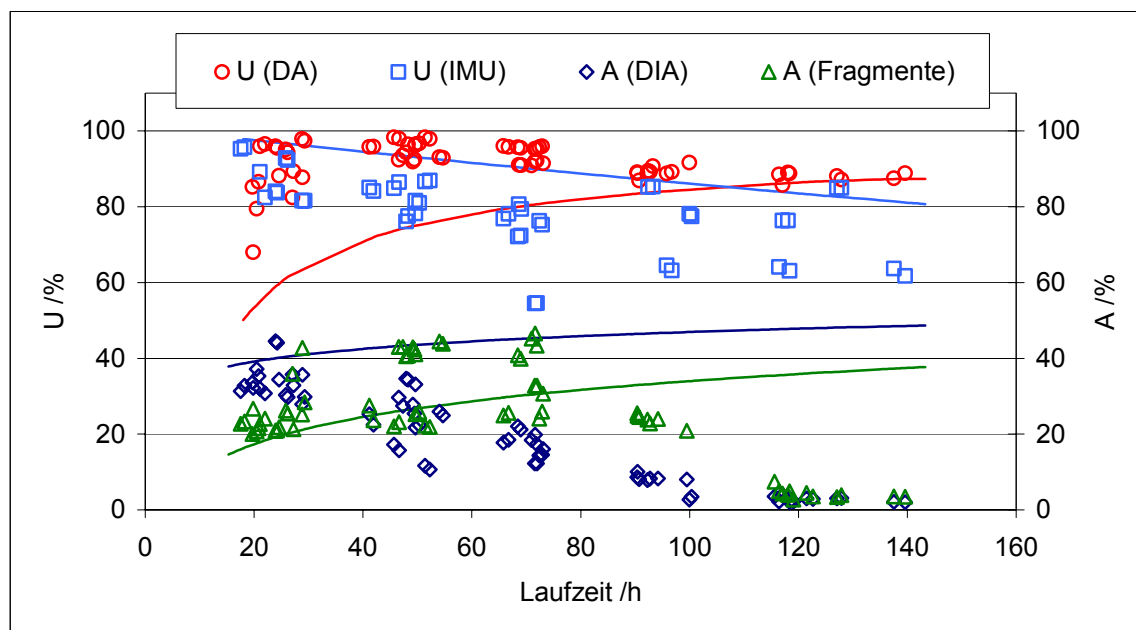


Abb. 5-13: Punkte: Verlauf von U(DA), U(IMU), A(DIA) und A(aminierter Fragmente) unter Stressbedingungen (150 bar, 90 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}$ : 5,0 g, IMU/DA = 1,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}$ : 0,8 g min<sup>-1</sup>,  $\langle \tau \rangle$ : 125 min,  $V_R$ : 100 ml, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>). Linien: Verlauf der entsprechenden Größen unter Standardbedingungen.

Die Eduktumsätze sowie die Ausbeuten an Hauptprodukt und an aminierten Nebenprodukten sind in Abb. 5-13 gegen die Laufzeit aufgetragen. Der DA-Umsatz liegt in der Anfangsphase des Stresstests deutlich über dem Standard-Niveau bei nahezu 100 %, nähert sich dem Standard aber gegen Ende des Betrachtungszeitraums an und liegt dann bei ca. 90 %. Der IMU-Umsatz nimmt wie auch unter Standard-Bedingungen im Betrachtungszeitraum von 150 h leicht ab und liegt insgesamt etwas unter dem Standard-Niveau. Zu Beginn wird ein IMU-Umsatz von ca. 90 % erzielt, nach 150 h beträgt U(IMU) noch ca. 70 %.

Die Ausbeuten von DIA und den aminierten Fragmenten (als zusammengefasste Größe) liegen zu Beginn des Stresstests auf dem gleichen Niveau wie unter Standardbedingungen ( $A(\text{DIA}) \approx 35 \%$ ;  $A(\text{Fragmente}) \approx 20 \%$ ). Der weitere zeitliche Verlauf weicht jedoch deutlich vom Verlauf unter Standardbedingungen ab, was nach Betrachtung von Abb. 5-12 auch zu erwarten ist.



Während die Ausbeuten unter Standardbedingungen innerhalb der Laufzeit von 150 h noch leicht zunehmen, betrachtet man unter Stressbedingungen innerhalb von 100 bis 120 h einen Rückgang auf nahezu Null. Auch hier beobachtet man, dass der Rückgang der Ausbeute bei den aminierten Fragmenten etwas später erfolgt als bei DIA.

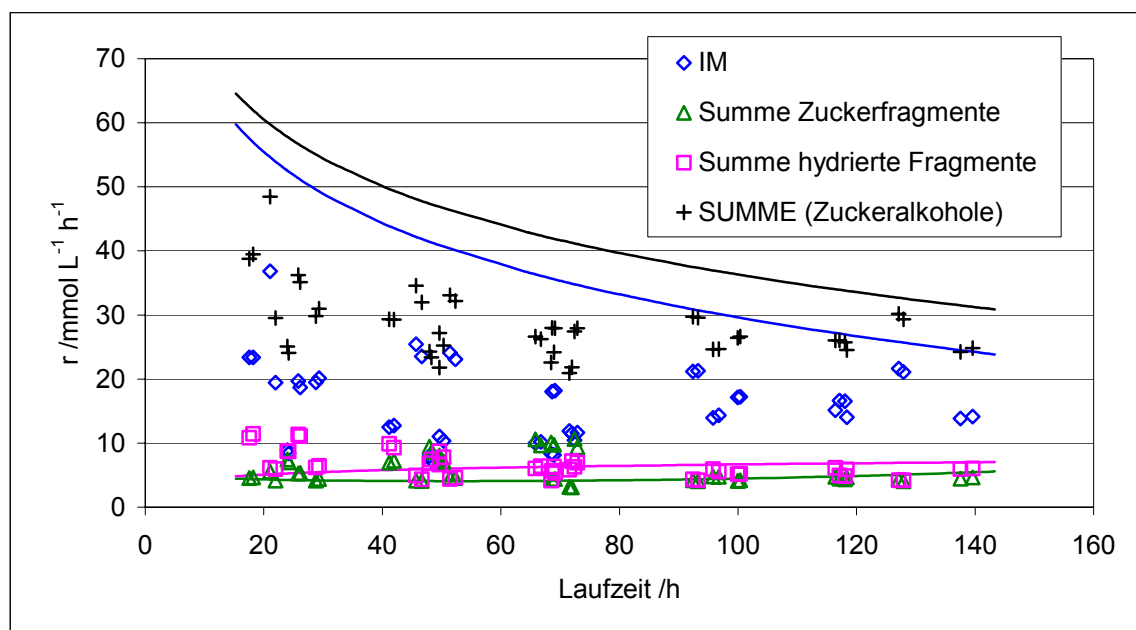


Abb. 5-14: Punkte: Verlauf von  $r(\text{IM})$ ,  $r(\text{Zuckerfragmente})$ ,  $r(\text{hydrierte Zuckerfragmente})$ , und  $r(\text{Summe aller Zuckeralkohole})$  unter Stressbedingungen (150 bar, 90 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}$ : 5,0 g,  $\text{IMU/DA} = 1$ ,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}$ : 0,8 g min<sup>-1</sup>,  $\langle \tau \rangle$ : 125 min,  $V_R$ : 100 ml, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>). Linien: Verlauf der entsprechenden Größen unter Standardbedingungen.

In Abb. 5-14 sind die Bildungsgeschwindigkeits-Verläufe von IM und den Zuckerfragmenten aufgetragen. Die IM-Bildungsgeschwindigkeit ist über den gesamten Betrachtungszeitraum von 150 h hinweg gegenüber dem Verlauf unter Standardbedingungen um ca. 50 % reduziert und beträgt nach 150 h noch etwa 15 mmol L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> ( $r(\text{IM})_{150 \text{ h, Standard}} \approx 25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Die Direkthydrierung von IMUIMO zu IM wird durch den Wechsel auf Stressbedingungen offensichtlich weniger stark beeinträchtigt wie die reduktive Aminierung, wo innerhalb von 150 h ein Aktivitätsrückgang auf nahezu Null beobachtet wird (Abb. 5-12).

Die Bildungsgeschwindigkeiten der hydrierten und nicht hydrierten Zuckerfragmente liegen in etwa auf dem gleichen Niveau wie unter Standardbedingungen.

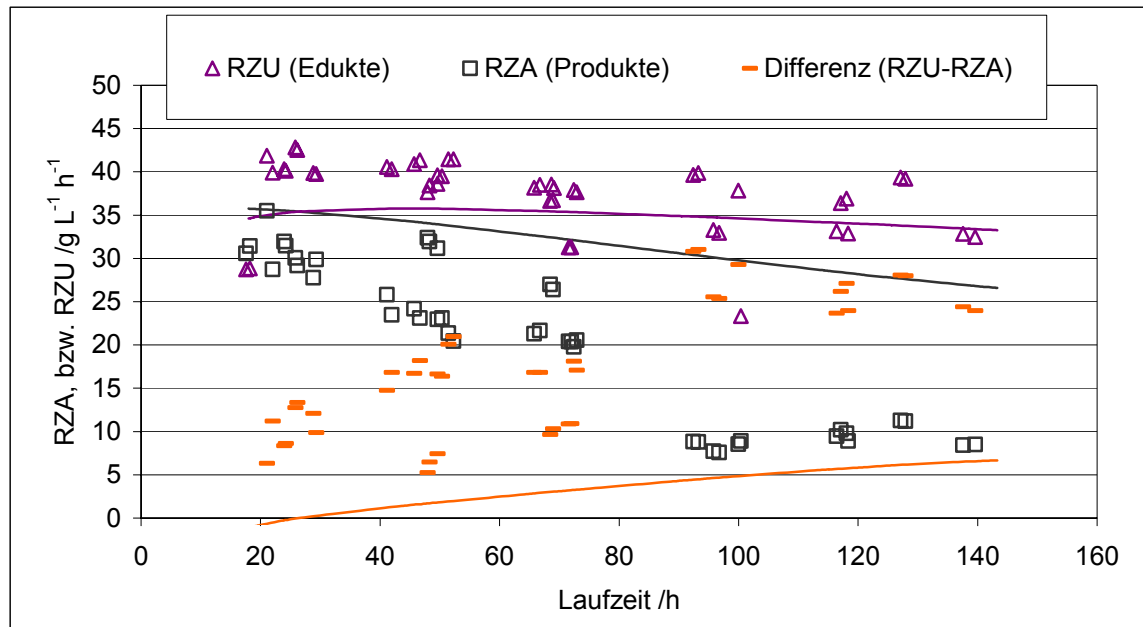


Abb. 5-15: Punkte: Verlauf von RZU (Edukte), RZA (Produkte) und der Differenz aus RZU (Edukte) und RZA (Produkte) unter Stressbedingungen (150 bar, 90 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Fa. Heraeus),  $m_{\text{Kat.}}$ : 5,0 g,  $\text{IMU/DA} = 1$ ,  $\dot{m}_{\text{gesamt}}$ : 0,8 g min<sup>-1</sup>,  $\langle \tau \rangle$ : 125 min,  $V_R$ : 100 ml, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>). Linien: Verlauf der entsprechenden Größen unter Standardbedingungen.

Die in Abb. 5-15 aufgetragenen zeitlichen Verläufe von RZU (Edukte), RZA (Produkte) und deren Differenz belegen noch einmal abschließend die starke Zunahme der unerwünschten Nebenreaktionen unter Stressbedingungen. So liegt der Edukt-Raum-Zeit-Umsatz praktisch auf dem gleichen Niveau wie unter Standardbedingungen, während die Raum-Zeit-Ausbeute aller analysierbaren Produkte deutlich schneller abnimmt. Die Differenz aus RZU und RZA, die als Indikator für das Ausmaß der Braunproduktbildung gewertet werden kann, nimmt dementsprechend wesentlich schneller zu als unter Standard-Bedingungen.

### 5.1.4 Zusammenfassung der Bezugssysteme

Bei der kontinuierlich betriebenen reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin wurden neben den aminierten Produkten erstmals auch die wichtigsten Zucker und Zuckeralkohole über die gesamte Laufzeit hinweg analytisch erfasst. Dies ermöglicht einen umfassenderen Einblick in die ablaufenden Prozesse.

Unter Standardbedingungen liegt innerhalb einer Einfahrphase von ca. 70 h die IM-Bildungsgeschwindigkeit deutlich über der DIA-Bildungsgeschwindigkeit ( $r(\text{IM})_{25\text{ h}} \approx 50\text{ mmol L}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ;  $r(\text{DIA})_{25\text{ h}} \approx 20\text{ mmol L}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ). Die Aktivität der Direkthydrierung von IMU/IMO zu IM unterliegt jedoch von Beginn an einer annähernd exponentiellen Abnahme. Mit dem Rückgang der wichtigsten Parallelreaktion steht somit mehr IMU/IMO für die reduktive Aminierung zur Verfügung weshalb die Reaktionsgeschwindigkeiten von DIA und den aminierten Produkten innerhalb der ersten 70 h zunehmen. Gleichzeitig nimmt auch die Aktivität der reduktiven Aminierung exponentiell ab, wobei hier die Kurve jedoch weniger steil abfällt als bei der Direkthydrierung. Insgesamt durchlaufen die Bildungsgeschwindigkeiten der aminierten Produkte nach ca. 70-100 h ein Maximum und nehmen danach wieder ab. Am zeitlichen Verlauf der Summenkurve der Bildungsgeschwindigkeiten sämtlicher hydrierten Produkte in Abb. 5-10 ist zu erkennen, dass es nicht alleine zu einer Selektivitäts-Verschiebung kommt, sondern auch insgesamt zu einer Abnahme der Hydrieraktivität des Katalysators.

In vorangegangenen Arbeiten erfolgte eine erste Kostenrechnung für ein kontinuierliches Verfahren mit einem relativ vielversprechenden Ergebnis (Produkt-Herstellkosten: ca. 2,- €/kg<sub>Gemisch</sub>). Als Berechnungsgrundlage diente unter anderem eine damals experimentell ermittelte Katalysatormassen-bezogene Raum-Zeit-Ausbeute an aminierten Produkten von  $200\text{ mg h}^{-1}\text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}$  entsprechend einer Volumen-bezogenen Raum-Zeit-Ausbeute von ca.  $10\text{ g L}^{-1}\text{ h}^{-1}$  (bei gleichem Verhältnis  $m_{\text{Kat.}}/V_{\text{R}}$ ) [56].

In Abb. 5-11 ist zu sehen, dass der Wert für RZA (aminierte Produkte) während der gesamten Laufzeit deutlich über diesem Wert liegt. Dies wird durch die leicht geänderten Standard-Reaktionsbedingungen erreicht (Erhöhung der DA-Feedkonzentration und der damit verbundenen Absenkung des molaren Verhältnisses IMU/DA von 3,4 auf 1,5). Es ist anhand der Aktivitätsabnahme gegen Ende der Versuchslaufzeit zu erkennen, dass die Raum-Zeit-Ausbeute an aminierten Produkten nach etwa 100 h weiterer Versuchslaufzeit wahrscheinlich unterhalb diesen Wert absinken wird.

Zudem verschiebt sich bereits innerhalb der beobachteten 380 h bereits das Selektivitätsverhältnis zwischen den einzelnen aminierten Produkten im Gemisch recht deutlich (Abb. 5-7). Da bei einem kontinuierlich betriebenen technischen Prozess neben den üblichen Kriterien (Umsatz, Ausbeute, Katalysatorlebensdauer) auch eine möglichst einheitliche und konstante Produktzusammensetzung im Blickpunkt steht, ist das beobachtete Verhalten unerwünscht.

Die Untersuchungen unter Standard-Reaktionsbedingungen zeigen zweifelsfrei, dass auch bei Verwendung des sehr aktiven 5 % Pd/C-Suspensionskatalysators eine unter ökonomischen Gesichtspunkten zu schnelle Desaktivierung des Katalysators erfolgt. Zur Realisierung eines technischen Verfahrens ist vordringlich die Lösung dieser Desaktivierungsproblematik notwendig.

## 5.2 Strategien zur Verlängerung der Katalysator-Lebensdauer

Wie in Abschnitt 3.2.5 erwähnt, wurden bereits im Rahmen des Vorgängerprojekts verschiedene Strategien zur Vermeidung der Katalysatordeaktivierung verfolgt. Diese wurden zum Teil ergänzt und stellen sich wie folgt dar:

- (1) Es werden Reaktionsbedingungen ermittelt, bei denen keine oder weniger Braunprodukte gebildet werden, was eine Desaktivierung entweder ganz verhindern oder zumindest zu akzeptablen Katalysatorstandzeiten führen würde.
- (2) Es wird ein Hydrier-Katalysator gefunden, der in der Lage ist, neben der Reaktion  $\text{IMO} \rightarrow \text{DIA-1}$  die Reaktion  $\text{IMU} \rightarrow \text{DIA-2}$  wesentlich stärker zu beschleunigen, so dass nicht mehr die langsame Umlagerung  $\text{IMU} \rightarrow \text{IMO}$  der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist. Dadurch könnte die Verweilzeit so weit verringert werden, dass die Bildung von Braunprodukten nur noch in geringem Umfang auftritt.
- (3) Es wird ein Stoff gefunden, der die Umlagerung  $\text{IMU} \rightarrow \text{IMO}$  stark beschleunigt, ohne die reduktive Aminierung nachteilig zu beeinflussen, so dass das gleiche gilt wie unter (2).
- (4) Eine Regenerierung des Katalysators durch geeignete Spülprozesse kann zur Wiederherstellung der ursprünglichen Aktivität führen. Gegebenenfalls ist dies mit einem anderen Katalysator-Träger, der über höhere Polarität und/oder eine geringere spezifische Oberfläche verfügt u. U. einfacher, als bei der unpolaren, sehr oberflächenreichen und porösen Aktivkohle.
- (5) Veränderung der Lösungsmiteleigenschaften durch:
  - Zusatz eines unpolaren Lösungsmittels, welches die Braunprodukte in situ extrahiert.

- Verwendung eines Zusatzstoffes (Modifier, wie z. B. bestimmte Salze), der die Polaritäten auf der Katalysatoroberfläche so verändert, dass keine Braunprodukte adsorbiert werden.

(6) Man setzt der Reaktionsmischung ein Adsorbens zu, das eine möglichst hohe Selektivität für Braunprodukte besitzt, so dass diese für einen längeren Zeitraum von der Katalysator-Oberfläche ferngehalten werden können; dieses Adsorbens muss in regelmäßigen Abständen ausgetauscht und kann anschließend ggf. wieder regeneriert werden.

Alle bislang unternommenen Anstrengungen, durch Variation der Reaktionsparameter die Braunproduktbildung zurückzudrängen, ohne gleichzeitig die Hauptproduktbildung negativ zu beeinflussen waren aus den in Abschnitt 3.2.4 geschilderten reaktionsmechanistischen Gründen erfolglos.

Der theoretisch aussichtsreichste Weg zu einer höheren Katalysatorlebensdauer wäre ein Katalysator, der die eigentliche „Wunschreaktion“  $\text{IMU} + \text{DA} \rightarrow \text{DIA-2}$  ausreichend stark beschleunigt, so dass die vergleichsweise langsame Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung von Isomaltulose zu Isomaltose nicht mehr den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, wie dies bislang der Fall ist. Damit wäre dann auch eine Hydrierung unter Neutralbedingungen prinzipiell möglich. Ein solcher Katalysator konnte bislang jedoch nicht gefunden werden.

Weiterhin konnte bislang auch kein Zusatz gefunden werden der die Umlagerung  $\text{IMU} \rightarrow \text{IMO}$  ohne negativen Einfluss auf die reduktive Aminierung katalysiert. Eine eingehende Betrachtung der Umlagerung  $\text{IMU} \rightarrow \text{IMO}$  und möglicher beschleunigender Zusätze gestaltet sich aufgrund mangelnder analytischer Auftrennung der beiden Substanzen schwierig. Eine mögliche Beschleunigung der Umlagerung durch basische Zusätze soll in Batch-Ansätzen untersucht werden.

Zu Punkt (6) fanden aus Zeitgründen keine Untersuchungen statt. Aus chemisch-ingenieurwissenschaftlicher Sicht ist diese Methode sicherlich prinzipiell geeignet, die Katalysatorlebensdauer zu verlängern. Es bleibt offen, ob sich dadurch die Katalysatordeaktivierung so weit hinauszögern lässt, dass bezüglich der Katalysator-Lebensdauer ökonomisch interessante Dimensionen erreicht werden.

Aus den oben geschilderten Gründen steht zur Verlängerung der Katalysator-Lebensdauer nicht mehr die Vermeidung der Braunproduktbildung im Vordergrund, sondern die Regenerierung des deaktivierten Katalysators, bzw. die Vermeidung des Katalysator-Foulings durch höhere Löslichkeit der Braunprodukte im Reaktionsmedium und durch andere Katalysator-Trägermaterialien. Zum Teil erfolgt auch eine Kombination verschiedener Maßnahmen.

### **5.2.1 Katalysator-Untersuchungen**

Bei den Untersuchungen im Rahmen des Vorgängerprojekts stand die Frage nach der prinzipiellen Eignung unterschiedlicher Katalysatortypen für die reduktive Aminierung im Vordergrund. Dabei hat sich ein 5 % Pd/C-Suspensionskatalysator als besonders geeignet herausgestellt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nun weiterführend untersucht, inwieweit sich die technische Performance bei Edelmetall-Suspensionskatalysatoren (Lebensdauer, Produktausbeute und spezifische Aktivität) durch Variation des Trägermaterials und der Pd-Beladung optimieren lässt. Aufgrund der Ergebnisse aus dem Vorgängerprojekt wurden gezielt Pd-Katalysatoren mit polaren Trägermaterialien ausgewählt, da diese Träger die weitgehend unpolaren Braunprodukte in geringerem Ausmaß adsorbieren sollten. Tab. 5-3 zeigt eine Übersicht der untersuchten Katalysatoren.

Im diskontinuierlichen Hydrierreaktor erfolgten weiterhin auch Reihen-Untersuchungen an verschiedenen Katalysatoren, um deren prinzipielle Eignung für die reduktive Aminierung zu untersuchen (Katalysatoren 1-16). Die besten Katalysatoren aus dieser Untersuchungsreihe wurden auch in der kontinuierlichen Hydrieranlage eingesetzt.

Tab. 5-3: Im Batch-Reaktor untersuchte Katalysatoren.

	Katalysator	Zusammensetzung	Träger
1	Pd/C I (Standard)	5 % Pd/C	Aktivkohle (Da 32/4) <sup>1</sup>
2	Pd/C II	5 % Pd/C	Aktivkohle (Da 32/4) <sup>1</sup>
3	Pd/C III	5 % Pd/C	Aktivkohle (Da 69/3) <sup>1</sup>
4	Pd/C IV	5 % Pd/C	Aktivkohle (Da 13/4) <sup>1</sup>
5	Pd/C V	5 % Pd/C	Aktivkohle (Da 32/3) <sup>1</sup>
6	Pd/C VI	5 % Pd/C	Aktivkohle (Da 32/6) <sup>1</sup>
7	Pd-Pt/C	4 % Pd, 1 % Pt / C	Aktivkohle (Da 32/3) <sup>1</sup>
8	Pd/BaSO <sub>4</sub>	5 % Pd / BaSO <sub>4</sub>	Bariumsulfat
9	Pd/CaCO <sub>3</sub>	5 % Pd / CaCO <sub>3</sub>	Calciumcarbonat (Ra 8/1) <sup>1</sup>
10	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I	5 % Pd / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Aluminiumoxid (Ba 2/10) <sup>1</sup>
11	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> II	5 % Pd / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Aluminiumoxid (Ba 60/2) <sup>1</sup>
12	Pd/C VII	5 % Pd/C	Aktivkohle <sup>2</sup>
13	Pd/C VIII	5 % Pd/C	Aktivkohle <sup>2</sup>
14	Pd/C IX	5 % Pd/C	Aktivkohle <sup>2</sup>
15	Ru/C I	3 % Ru/C	Aktivkohle <sup>2</sup>
16	Ru/C II	0,8 % Ru/C	Aktivkohle <sup>2</sup>
17	Pd/C X	5,0 % Pd/C	Aktivkohle (Da 32/4) <sup>1, 3</sup>
18	Pd/C XI	1,0 % Pd/C	Aktivkohle (Da 32/4) <sup>1, 3</sup>
19	Pd/C XII	0,5 % Pd/C	Aktivkohle (Da 32/4) <sup>1, 3</sup>
20	Pd/C XIII	0,1 % Pd/C	Aktivkohle (Da 32/4) <sup>1, 3</sup>
21	Pd/ZrO <sub>2</sub>	1,0 % Pd/ZrO <sub>2</sub>	Zirkondioxid <sup>2</sup>

<sup>1</sup> technische Trägerbezeichnung der Fa. Chempur<sup>2</sup> Katalysatorproben in Form von Pellets, die von der Fa. Südzucker zur Verfügung gestellt wurden<sup>3</sup> von der Fa. Chempur speziell präparierte Katalysatoren mit einem Pd-Anteil  $\leq 5$  % ( $g_{Pd} \ g_{Kat.}^{-1}$ )

Die Katalysatoren 17 bis 21 wurden in kleinen Chargen nach Auftrag präpariert, um die prinzipielle Tauglichkeit von Katalysatoren mit Edelmetallgehalten  $< 5$  % zu überprüfen und für solche Katalysatoren die Einwaage zu optimieren. Das Trägermaterial ist identisch mit dem Träger des Standard-Pd/C-Katalysators. Bei dieser Versuchsreihe wurde auch ein Katalysator mit 5 % Pd-Gehalt präpariert, um möglichen Abweichungen in der Performance aufgrund von präparativen Unterschieden Rechnung zu tragen.



Die Versuche mit den Katalysatoren 1 bis 21 wurden zu Beginn der Arbeit durchgeführt. Sie erfolgten unter den „alten“ Standard-Reaktionsbedingungen ( $IMU/DA = 2,75$ ) des Vorgängerprojekts, um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Allerdings stand somit für diese Untersuchungen die Analytik für Zucker und Zuckeralkohole noch nicht zur Verfügung.

Der Katalysator Nr. 21 ist ein von der Fa. Heraeus speziell präparierter Festbett-Katalysator. Dieser wurde bei der Südzucker AG im Rahmen einer parallel durchgeführten Forschungsarbeit eingesetzt. Bei der dort erfolgten Reihenuntersuchung von Festbett-Katalysatoren zeigte dieser Katalysator eine hohe Langzeit-Stabilität bei gleichzeitig relativ hohen Produktausbeuten. Aus diesem Grund wurde er gegen Ende dieser Forschungsarbeit in zermörserter Form sowohl im Batch-Reaktor als auch in der kontinuierlichen Hydrieranlage unter den „neuen“ Standard-Reaktionsbedingungen untersucht.

### 5.2.1.1 Voruntersuchungen im Batch-Reaktor

#### **(1) 5 % Pd/C-Suspensionskatalysatoren**

Sämtliche Aktivkohle-geträgerten Palladium-Suspensionskatalysatoren der Fa. Chempur (Pd/C II bis Pd/C VI) zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit ein sehr ähnliches Verhalten (Abb. 5-16 und Abb. 5-17). Der Katalysator mit 4 % Pd und 1 % Pt zeigt eine etwas schlechtere Performance als die „reinen“ Pd/C-Suspensionskatalysatoren.

Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen, bei denen „reine“ Pt/C-Katalysatoren ebenfalls eine schlechtere Performance zeigten als Pd/C-Katalysatoren. Die Pd/C-Katalysatoren erzielten bei quantitativem DA-Umsatz DIA-Ausbeuten von 80-90 % und DIA-Anfangsaktivitäten von ca.  $14 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (Standard:  $S(DIA) = 87 \%$ ;  $A_{0, DIA} = 13,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Innerhalb der Reihe von Pd/C-Katalysatoren zeigen die Katalysatoren Pd/C III und Pd/C VI die beste Performance.

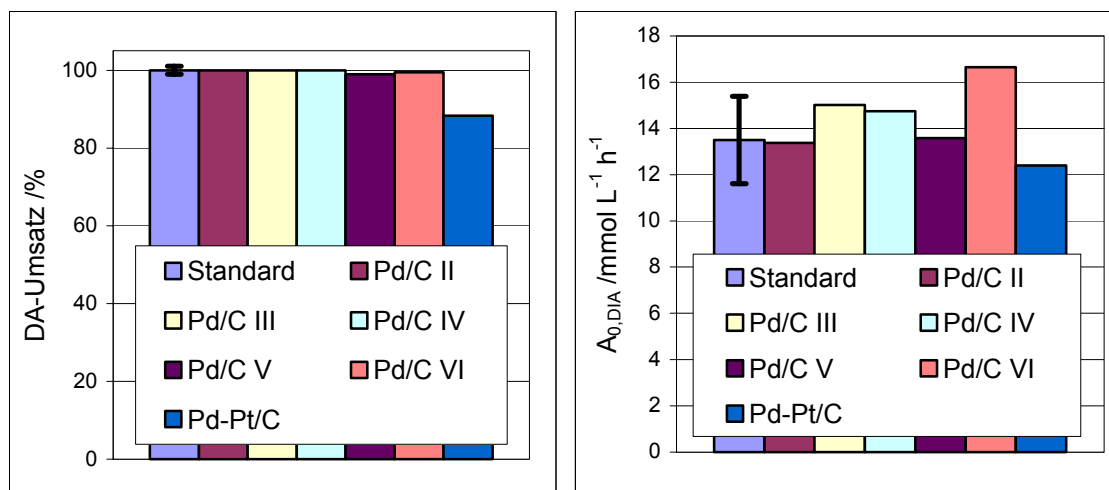


Abb. 5-16: DA-Umsätze und DIA-Anfangsaktivitäten bei Verwendung von verschiedenen Pd-Suspensions-Katalysatoren mit Aktivkohle-Trägern. Die Fehlerbalken zeigen den Rahmen der Messgenauigkeit für die jeweiligen Parameter an.

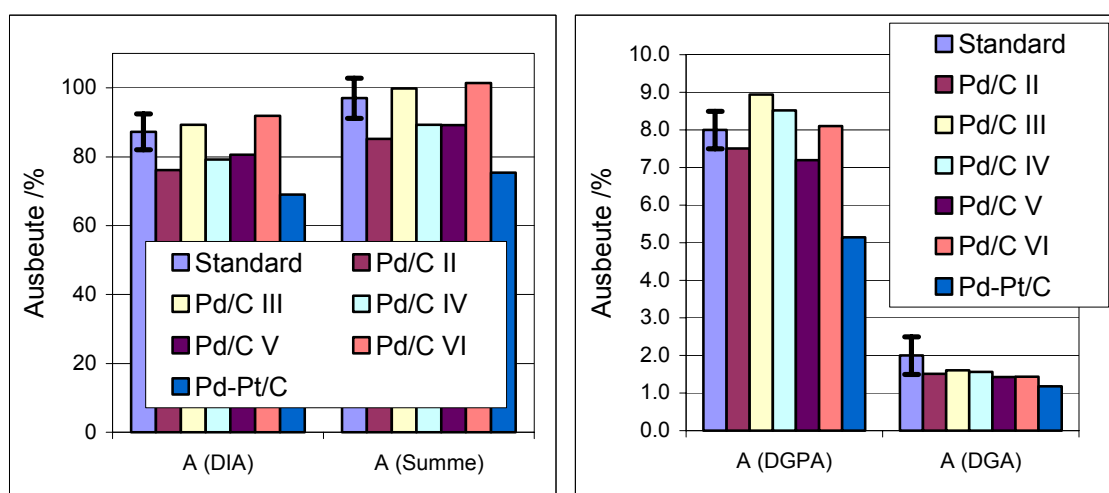


Abb. 5-17: Ausbeuten von DIA, DGPA, DGA und die Gesamtausbeute aller aminierten Produkte bei Verwendung verschiedener Pd-Suspensions-Katalysatoren mit Aktivkohle-Trägern. Die Fehlerbalken zeigen den Rahmen der Messgenauigkeit für die jeweiligen Parameter an.

Auf der Basis dieser Ergebnisse lässt sich nicht abschließend sagen, ob ein anderer 5 % Pd/C-Katalysator für die reduktive Aminierung besser geeignet ist als der Standard-Pd/C-Katalysator. In dieser Hinsicht wäre es sinnvoll diese Reihenuntersuchung mit zusätzlicher Analyse der Zucker und Zuckeralkohole zu wiederholen.

Weiterhin sollten alle bislang untersuchten Pd/C-Katalysatoren (inkl. der im Vorgängerprojekt getesteten 5 % Pd/C-Katalysatoren der Fa. Degussa) auch in der kontinuierlichen Hydrieranlage getestet werden, um mögliche Unterschiede bezüglich Aktivität und Langzeit-Stabilität festzustellen. Zur weiteren Überprüfung soll der Beste der untersuchten Pd/C-Katalysatoren (Pd/C V) auch in der kontinuierlichen Anlage getestet werden.

## (2) 5 % Pd-Suspensionskatalysatoren auf polaren Trägern

Die Katalysatoren mit polaren Trägern weisen alle deutlich geringere spezifische Oberflächen auf als die unterschiedlichen Aktivkohle-Träger. Dies führt auch zu geringeren spezifischen Edelmetalloberflächen (Tab. 5-4).

Tab. 5-4: Spezifische Oberflächen der Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägern.

Katalysator-Träger	spez. Oberfläche / $\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}$	spez. Edelmetall-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}$
Aktivkohle (Standard)	1000	13
BaSO <sub>4</sub>	20	5
CaCO <sub>3</sub>	5	3
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	5
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	150	8

Angesichts der in Tab. 5-4 aufgeführten spezifischen Oberflächen ist bei den Katalysatoren mit polaren Trägern eine schlechtere Katalysatorperformance zu erwarten. In Abb. 5-18 und Abb. 5-19 erfolgt eine Gegenüberstellung der Selektivitäten, DA-Umsätze und DIA-Anfangsaktivitäten.

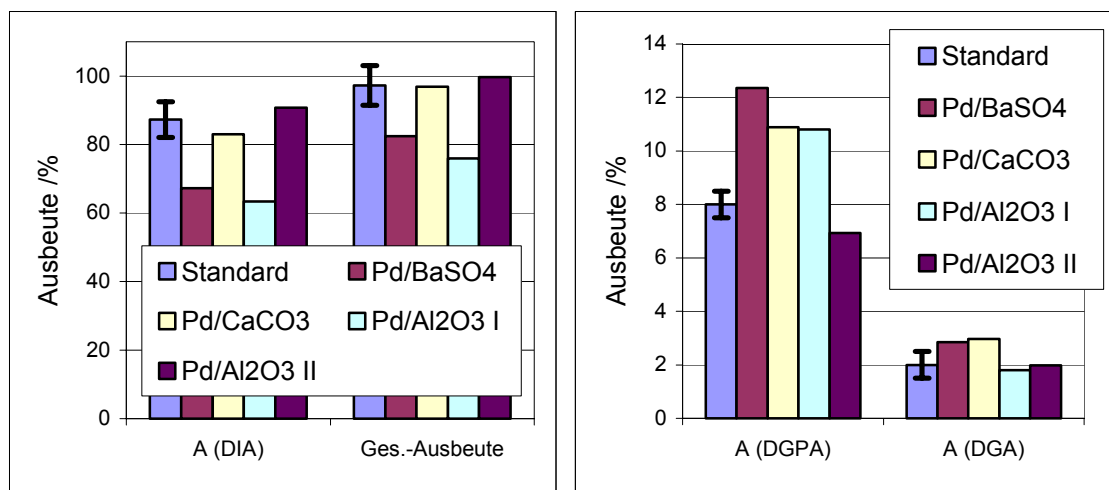


Abb. 5-18: Ausbeuten von DIA, DGPA, DGA und die Gesamtausbeute aller aminierten Produkte bei Verwendung verschiedener Pd-Suspensions-Katalysatoren mit polaren Trägern. Die Fehlerbalken zeigen den Rahmen der Messgenauigkeit für die jeweiligen Parameter an.

Die Katalysatoren Pd/BaSO<sub>4</sub> und Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I erzielen einerseits etwas schlechtere DIA-Selektivitäten als der Standard-Katalysator, andererseits werden mit diesen Katalysatoren vermehrt aminierte Zuckerfragmente gebildet. Die Katalysatoren Pd/CaCO<sub>3</sub> und Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II erzielen in etwa mit dem Standard vergleichbare Werte (Abb. 5-18).

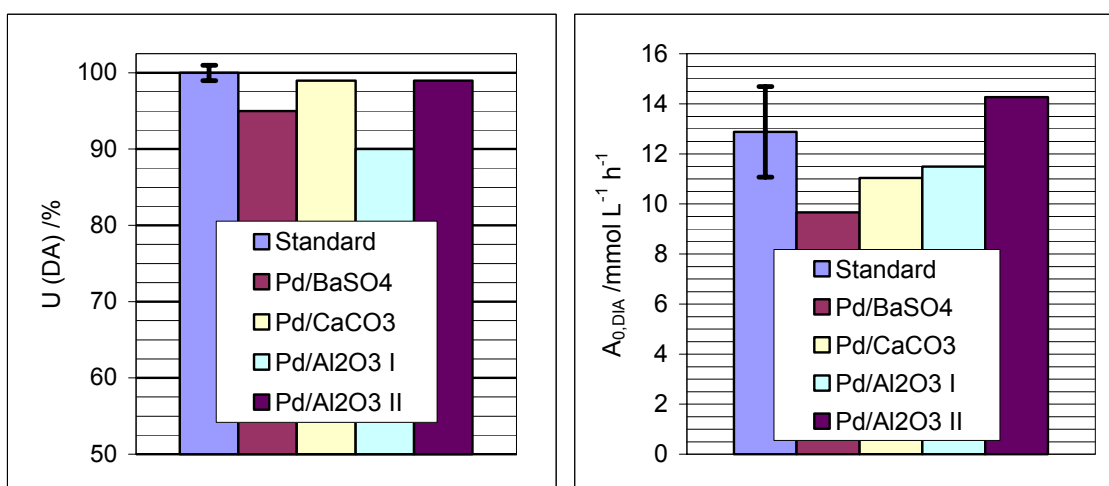


Abb. 5-19: DA-Umsätze und DIA-Anfangsaktivitäten bei Verwendung von verschiedenen Pd-Suspensions-Katalysatoren mit polaren Trägern. Die Fehlerbalken zeigen den Rahmen der Messgenauigkeit für die jeweiligen Parameter an.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei Betrachtung der Umsätze und DIA-Anfangsaktivitäten in Abb. 5-19. Als besonders vielversprechend für weitere Untersuchungen in der kontinuierlichen Hydrieranlage haben sich die Katalysatoren Pd/CaCO<sub>3</sub> und Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II herausgestellt. Trotz geringerer spezifischen Edelmetall-Oberflächen werden in etwa die gleichen Werte erzielt wie mit dem Aktivkohle-getragerten Standard-Katalysator. Das unterschiedliche Verhalten der Katalysatoren Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I und Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II lässt sich entweder durch unterschiedlich große Oberflächen oder durch das Vorhandensein von sauren und basischen Zentren beim  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erklären.

### (3) Pd/C-Festbettkatalysatoren

Ein Vergleich der in zermörsertem Zustand getesteten Festbett-Katalysatoren (Pd/C VII bis Pd/C IX sowie Ru/C I und Ru/C II) mit dem Standardkatalysator bezüglich der wichtigsten Parameter ist in Abb. 5-20 und Abb. 5-21 zu sehen. Da die untersuchten Katalysatoren unterschiedliche Edelmetallkonzentrationen aufweisen, bei allen Katalysatoren jedoch die gleiche Einwaage (Trockenmasse) erfolgte, wurden die Anfangsaktivitäten (Abb. 5-21) auf die eingesetzte Edelmetallmenge bezogen, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

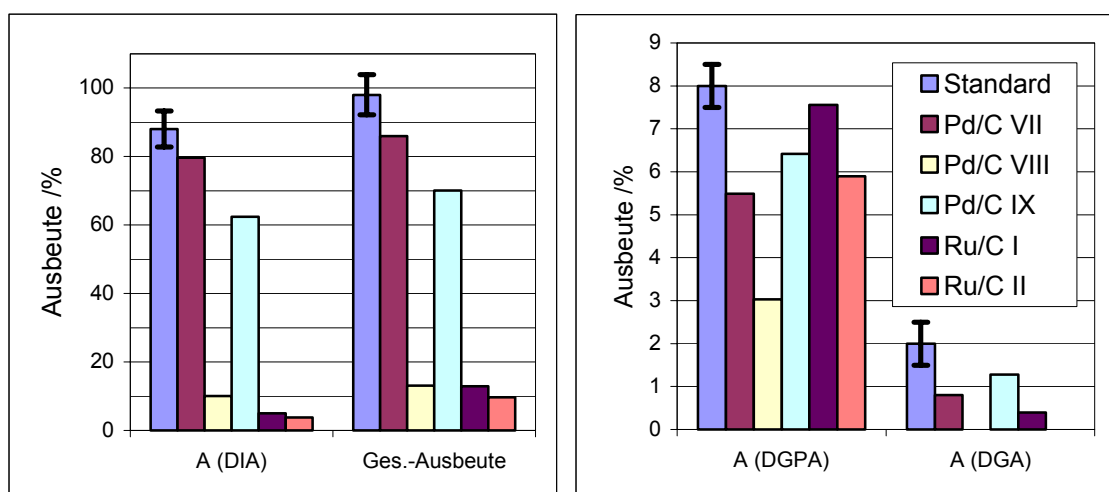


Abb. 5-20: Gesamtausbeute und Selektivitäten bei Verwendung von verschiedenen Aktivkohle-getragerte Edelmetall-Festbett-Katalysatoren in zermörsertem Zustand, die von der Südzucker AG zur Verfügung gestellt wurden.

Bei den entscheidenden Parametern ergibt sich ein einheitliches Bild: Die Katalysatoren Pd/C VII und Pd/C IX zeigen eine Performance, die noch annähernd an den Standard-Pd/C-Katalysator heranreicht, wobei der Katalysator Pd/C VII noch etwas besser ist als Pd/C IX. Die anderen drei Katalysatoren Pd/C VIII, Ru/C I und Ru/C II weisen jedoch eine deutlich schlechtere Performance auf. Bei diesen Katalysatoren reagiert auch ein großer Teil des n-Dodecylamins zu Braunprodukten weiter, was sich in einer intensiven Verfärbung der Reaktionslösung widerspiegelt.

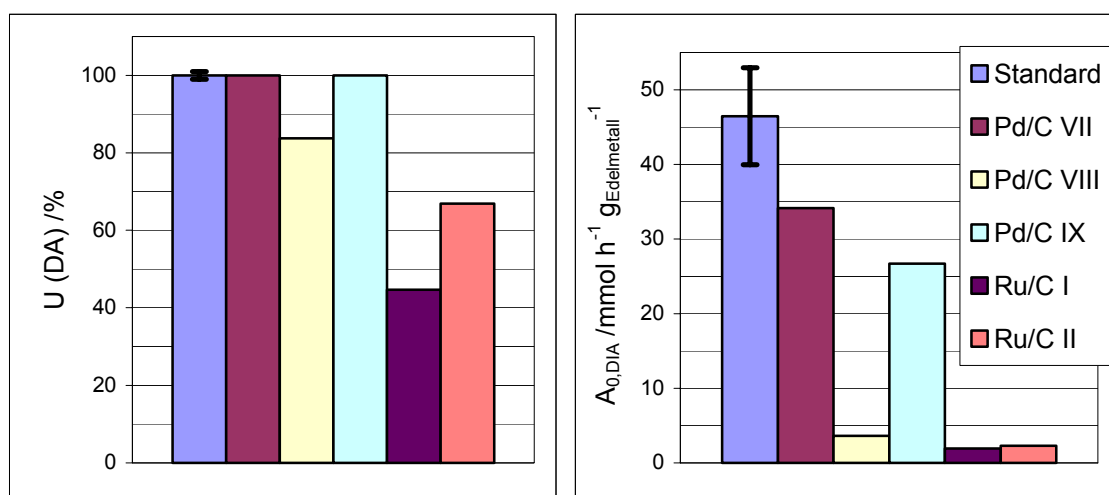


Abb. 5-21: DA-Umsätze und DIA-Anfangsaktivitäten bei Verwendung verschiedener Aktivkohle- geträgerte Edelmetall-Festbett-Katalysatoren in zermörsertem Zustand, die von der Südzucker AG zur Verfügung gestellt wurden.

### 5.2.1.2 Katalysator-Variation in der kontinuierlichen Hydrieranlage

Nach der Katalysator-Reihenuntersuchung im Batch-Reaktor (Abschnitt 5.2.1.1) wurden die besten Katalysatoren (Tab. 5-5) auch in der kontinuierlichen Hydrieranlage getestet. Dabei erfolgten die Tests mit den Katalysatoren unter den „alten“ Standard-Bedingungen ( $\text{IMU/DA} = 3 \text{ mol mol}^{-1}$ ) und ohne Analyse der Zucker und Zuckeralkohole.

Tab. 5-5: In der kontinuierlichen Hydrieranlage unter Standardbedingungen untersuchte Katalysatoren.

Katalysator	Zusammensetzung	spez. Oberfläche /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	spez. Edelmetall- Oberfläche /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Pd/C I (Standard)	5 % Pd/C	ca. 1000	10,7
Pd/C V	5 % Pd/C	ca. 1000	11,1 – 12,2
Pd/CaCO <sub>3</sub> I	5 % Pd/CaCO <sub>3</sub>	5	3
Pd/CaCO <sub>3</sub> II	5 % Pd/CaCO <sub>3</sub>	8	k. A.
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I	5 % Pd/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	5
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> II	5 % Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ca. 150	8

Der Suspensions-Katalysator Pd/C V hat bei vorangegangenen Untersuchungen in der Batch-Anlage neben dem Standard-Katalysator die beste Performance gezeigt. Die anderen Katalysatoren sind ebenfalls Edelmetall-Suspensionskatalysatoren auf unterschiedlichen polaren Trägern. Da die Braunprodukte ein weitgehend unpolares Verhalten zeigen, ist zu erwarten, dass sie auf polaren Trägern weniger stark adsorbieren als auf der unpolaren Aktivkohle. Zusätzlich sollte ein Abspülen der Braunprodukte aufgrund der Trägerpolarität und der geringeren Porosität bei Trägern wie CaCO<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leichter möglich sein.

In Abb. 5-22 sind die Verläufe der DIA-Bildungsgeschwindigkeiten aus den Versuchen einander gegenübergestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass das Aktivitätsniveau des Standardkatalysators nach 75 h von keinem anderen Katalysator erreicht wird. Da bei vorangegangenen Untersuchungen im Batch-Reaktor alle hier getesteten Katalysatoren eine annähernd gleiche Anfangsaktivität bezüglich DIA besaßen, können nicht ausschließlich die unterschiedlichen Edelmetalloberflächen hierfür verantwortlich sein. Der schnelle Aktivitätsverlust bei den Katalysatoren Pd/CaCO<sub>3</sub> I, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II und besonders Pd/CaCO<sub>3</sub> II ist vor allem auf die gegenüber Aktivkohle-geträgerten Katalysatoren deutlich kleinere spezifische Katalysatoroberfläche zurückzuführen.

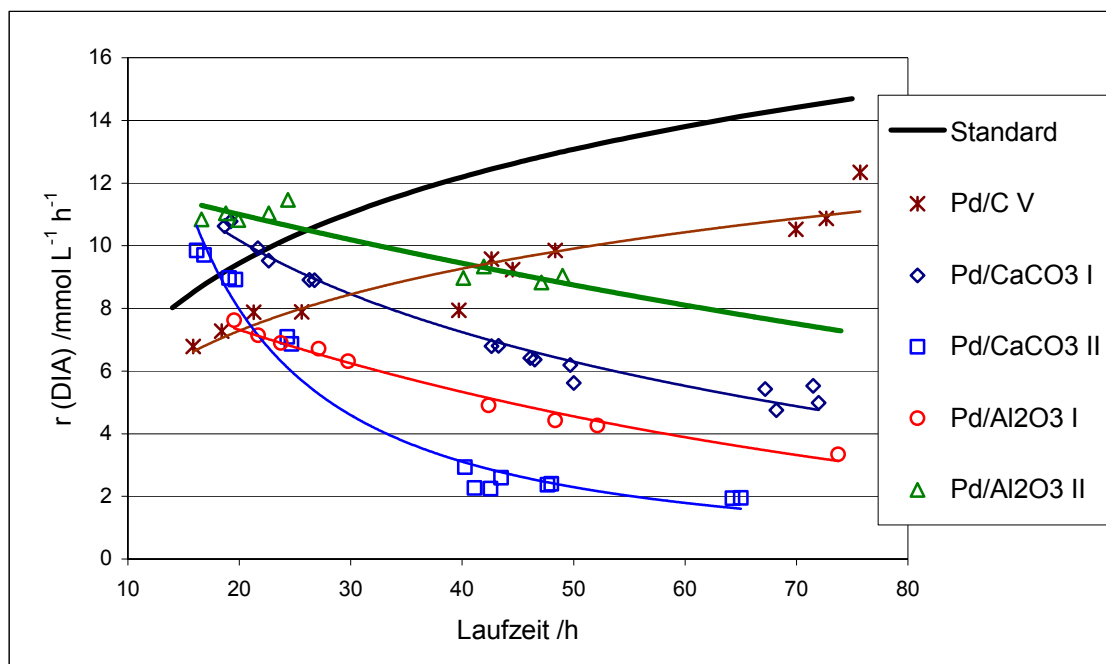


Abb. 5-22: Vergleich der DIA-Bildungsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Katalysatoren in der kontinuierlichen Anlage unter Standard-Reaktionsbedingungen.

Es zeigt sich hier also, dass auch polare Träger durch die bei Nebenreaktionen entstehenden Braunprodukte belegt werden. Bei Katalysatoren mit kleiner spezifischer Oberfläche steht somit unabhängig von der Trägerpolarität weniger Adsorptionskapazität für Braunprodukte zur Verfügung, und die Desaktivierung erfolgt wesentlich schneller. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon in früheren Untersuchungen bei Raney-Nickel-Katalysatoren beobachtet. Es überrascht jedoch, dass der Katalysator Pd/C V schlechter als der Standardkatalysator abschneidet. Ein möglicher Grund hierfür ist nicht erkennbar. Der Katalysator Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I schneidet von allen getesteten Katalysatoren mit polarem Trägermaterial am besten ab und erfährt auch innerhalb der ersten 75 h nur einen geringen Aktivitätsverlust, was wiederum auf die im Vergleich zu den anderen polaren Trägern wesentlich größere spezifische Oberfläche des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterials zurückführen lässt.



Die Gegenüberstellung der Katalysatoren bei den Vergleichsparametern Fragment-Bildungsgeschwindigkeit und n-Dodecylamin-Umsatz in Abb. 5-23 fügt sich gut in das bislang beschriebene Bild.

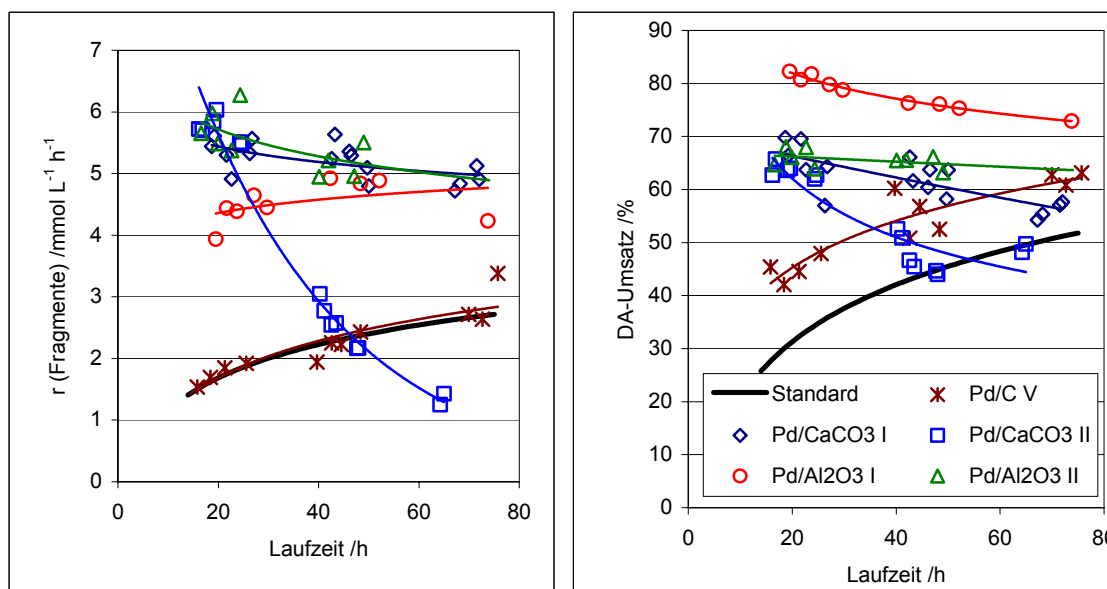


Abb. 5-23: Katalysatorvergleich bezüglich Bildungsgeschwindigkeit der aminierten Fragmente und U (DA) in der kontinuierlichen Anlage unter Standard-Reaktionsbedingungen.

Der Katalysator Pd/CaCO<sub>3</sub> II der Firma Heraeus zeigt insgesamt die schlechteste Performance; der Aktivkohle-geträgerte Katalysator Pd/C IV entspricht in seiner Leistung weitgehend dem Standard-Katalysator. Der Katalysator Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I weist eine geringere Selektivität bezüglich DIA auf, jedoch eine größere Selektivität bezüglich der aminierten Fragmente, was zu einer Gesamtproduktausbeute führt, die im Bereich der Pd/C-Katalysatoren liegt. Eine deutliche Erhöhung der DGPA- und DGA-Selektivität findet man auch beim CaCO<sub>3</sub>-geträgerten Katalysator der Firma Heraeus (Pd/CaCO<sub>3</sub> I). Die zunehmende Bildung der Fragmente lässt sich damit erklären, sowohl CaCO<sub>3</sub> als auch  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basische Zentren besitzen, wodurch die Retro-Aldol-Reaktion als Einstieg zur Fragmentierung der Isomaltulose katalysiert werden kann.

Die aus den Versuchen in der kontinuierlichen Anlage erhaltenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei Katalysatoren mit unterschiedlichem Trägermaterial und etwa vergleichbarer Hydrieraktivität hängt die Desaktivierung weitgehend von der spezifischen Oberfläche des Trägers und damit von der Adsorptionskapazität für Braunprodukte ab. Die Trägerpolarität spielt angesichts der um Größenordnungen geringeren spezifischen Oberfläche offenbar eine untergeordnete Rolle.
- Mit Blick auf die Performance unter Standard-Reaktionsbedingungen und auf eine ausreichende Langzeitstabilität gegenüber der Desaktivierung mit Braunprodukten schneidet ein  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -geträgerter Palladium-Suspensions-Katalysator unter den untersuchten Katalysatoren mit polarem Trägermaterial in der kontinuierlichen Anlage am besten ab.
- Bei den Katalysatoren  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  I und  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  I beobachtet man eine im Vergleich zu den Aktivkohle-geträgerten Katalysatoren wesentlich höhere Selektivität bezüglich der aminierten Zuckerfragmente DGPA und DGA. Als möglicher Grund kommt die Katalyse der Retro-Aldol-Spaltung durch basische Zentren auf diesen Katalysatorträgern in Frage.

Langzeituntersuchungen mit den Katalysatoren  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  I und  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  I waren leider nicht durchführbar, da bei jedem Versuch das hinter dem Reaktorausgang befindliche Filterelement ( $0,5\ \mu\text{m}$ ) innerhalb von ca. 5 Tagen durch einen weißen Feststoff verstopft wurde. Dabei handelte es sich offenbar um fein verriebenen Katalysator, der durch die  $10\ \mu\text{m}$ -Sintermetallfritte am Reaktorausgang nicht zurückgehalten wurde. Das Trägermaterial scheint somit mechanisch nicht ausreichend stabil für den Einsatz als Suspensionskatalysator in der kontinuierlichen Anlage bei einer Rührerdrehzahl von  $1400\ \text{min}^{-1}$ . Zusätzlich konnte bei einer Wiederholungsmessung in der Batch-Anlage mit dem Katalysator  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  I in der Produktlösung  $\text{Al}^{3+}$  nachgewiesen werden, so dieser Katalysator offensichtlich bei pH 11 auch chemisch nicht ausreichend stabil ist.

### 5.2.1.3 Variation des Pd-Gehalts

Ein wesentlicher mechanistischer Schritt bei der heterogenkatalytischen Hydrierung ist die dissoziative Chemisorption von Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche. Diese Dissoziation erfolgt an den aktiven Edelmetall-Zentren des Katalysators. Weiterhin ist eine Aktivierung der zu hydrierenden Doppelbindung notwendig, die ebenfalls an aktiven Edelmetall-Zentren erfolgt. Die Aktivität eines heterogenen Hydrierkatalysators hängt damit hauptsächlich von der Aktivität der Edelmetallzentren, deren Anzahl und deren Zugänglichkeit ab, während der Edelmetallgehalt alleine noch nichts über die Hydrieraktivität eines Katalysators aussagt. Bei zu hohen Edelmetall-Beladungen bilden sich häufig größere Edelmetall-Cluster, die eine wesentlich geringere Aktivität aufweisen als kleine Metall-Kristallite, die bei niedrigeren Beladungen entstehen. Es ist somit prinzipiell nicht belanglos, ob bei einer Hydrierung z. B. die einfache Menge 5 % Pd/C oder die fünffache Menge 1% Pd/C eingesetzt wird.

Weiterhin ist die Präparation des Katalysators von großer Bedeutung. Wurde das gesamte Katalysatorpartikel mit Edelmetallsalz-Lösung getränkt, so befindet sich ein vergleichsweise großer Teil der aktiven Zentren u. U. an für das zu hydrierende Substrat schwer erreichbaren Stellen. Bei sogenannten Schalen-(Eggshell-)katalysatoren befindet sich dagegen das Edelmetall vorzugsweise im äußeren Bereich des Katalysatorskorns, was einen leichteren und schnelleren Zugang zu den aktiven Zentren ermöglicht.

Bei einer Kostenschätzung für das Verfahren im Rahmen des Vorgängerprojektes betrugen die Anschaffungskosten für die Katalysator-Erstbeschickung des Reaktors mit ca. 0,6 Mio. € immerhin ca. 15 % der gesamten Investitionskosten. Der Preis für einen kommerziellen Edelmetall-Hydrierkatalysator wird weitgehend durch dessen Edelmetallgehalt bestimmt. Vor diesem Hintergrund ist eine Optimierung des Edelmetallgehalts besonders wichtig.

### (1) Optimierung der Einwaage im Batch-Reaktor

Der bislang als Standard-Katalysator eingesetzte Pd/C-Suspensions-Katalysator weist als aufgrund seiner hauptsächlichen Anwendung im Labormaßstab mit 5 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) einen vergleichsweise hohen Edelmetallgehalt auf. Festbett-Katalysatoren, die in einem chemischen Verfahren zum Einsatz kommen, weisen Edelmetallgehalte im Bereich zwischen 0,1 bis maximal 1 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) auf. Unter Verwendung von Suspensionskatalysatoren mit niedrigem Edelmetallgehalt soll daher der optimale Edelmetallgehalt, bzw. die optimale Edelmetallmenge für die Reaktion im Batch-Reaktor bestimmt werden.

Pd/C-Suspensionskatalysatoren mit Pd-Gehalten  $< 1$  % waren nicht kommerziell erhältlich, da bei Laboranwendungen, für die Suspensionskatalysatoren bevorzugt verwendet werden, in der Regel der Katalysatorpreis eine untergeordnete Rolle spielt und höhere Edelmetall-Beladungen eingesetzt werden.

Aus diesem Grund wurden die Katalysatoren bei der Fa. Chempur, Karlsruhe, die auch den Standard-Katalysator herstellt, nach einem vergleichbaren Verfahren und unter Verwendung des gleichen Aktivkohle-Trägers präpariert. Es stehen somit folgende Katalysatoren zur Verfügung:

(1) 5 % Pd/C (Standard)	Edelmetalloberfläche:	13,4 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$ .
(2) 1 % Pd/C	Edelmetalloberfläche:	2,5 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$ .
(3) 0,5 % Pd/C	Edelmetalloberfläche:	1,1 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$ .
(4) 0,1 % Pd/C	Edelmetalloberfläche:	0,1 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$ .

Alle Katalysatoren haben eine spezifische Oberfläche von ca.  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , ein Makroporenvolumen von  $1,66 \text{ mL g}^{-1}$  und eine Schüttdichte von ca.  $330 \text{ g L}_{\text{Kat}}^{-1}$ . Die Versuche wurden zu Beginn des Untersuchungszeitraums und daher unter den „alten“ Standard-Reaktionsbedingungen ( $\text{IMU/DA} = 3$ ) durchgeführt.

Bei der Untersuchung wurde hinsichtlich der Katalysator-Einwaage bei allen Katalysatoren der Bereich von 6 % bis 20 % ( $g_{\text{Kat.}} \cdot g_{\text{IMU}}^{-1}$ ) abgedeckt. Damit verbunden variierte die absolute eingebrachte Edelmetallmenge im Bereich von 0,006 % bis 0,30 % ( $g_{\text{Pd}} \cdot g_{\text{IMU}}^{-1}$ ). Die absolute Katalysator-Einwaage war auf maximal 20 % ( $g_{\text{Kat.}} \cdot g_{\text{IMU}}^{-1}$ ) beschränkt, da sich der Katalysator bei wesentlich höheren Einwaagen nicht mehr zuverlässig suspendieren ließ. Daher konnte bei den Katalysatoren mit niedrigen Edelmetallgehalten nur eine maximale Edelmetallmenge von 0,02 % ( $g_{\text{Pd}} \cdot g_{\text{IMU}}^{-1}$ ) eingebracht werden. Für diese Untersuchungen stand die Analytik für Zucker und Zuckeralkohole noch nicht zur Verfügung. In Tab. 5-6 sind die durchgeführten Messungen aufgelistet.

Tab. 5-6: Messungen zur Bestimmung der optimalen Katalysatoreinwaage bei unterschiedlichen Metallgehalten.

Katalysator-Trockeneinwaage /g	Metallgehalt /%	eingebrachte Pd-Menge /g	$m_{\text{Kat.}} / m_{\text{IMU}} / \%$	$m_{\text{Pd}} / m_{\text{IMU}} / \%$
<b>Standard-Katalysator (5 % Pd/C)</b>				
0,460	5	0,0230	6	0,30
<b>1 % Pd/C-Katalysator</b>				
0,469	1	0,0047	6	0,06
0,615	1	0,0061	8	0,08
0,769	1	0,0077	10	0,10
1,152	1	0,0115	15	0,15
1,536	1	0,0154	20	0,20
<b>0,5 % Pd/C-Katalysator</b>				
0,459	0,5	0,0023	6	0,03
0,615	0,5	0,0031	8	0,04
0,768	0,5	0,0038	10	0,05
1,154	0,5	0,0058	15	0,08
1,536	0,5	0,0077	20	0,10
<b>0,1 % Pd/C-Katalysator</b>				
0,461	0,1	0,0005	6	0,01
1,152	0,1	0,0012	15	0,02
1,536	0,1	0,0015	20	0,02

In Abb. 5-24 und Abb. 5-25 sind jeweils Vergleiche der so erhaltenen Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten dargestellt.

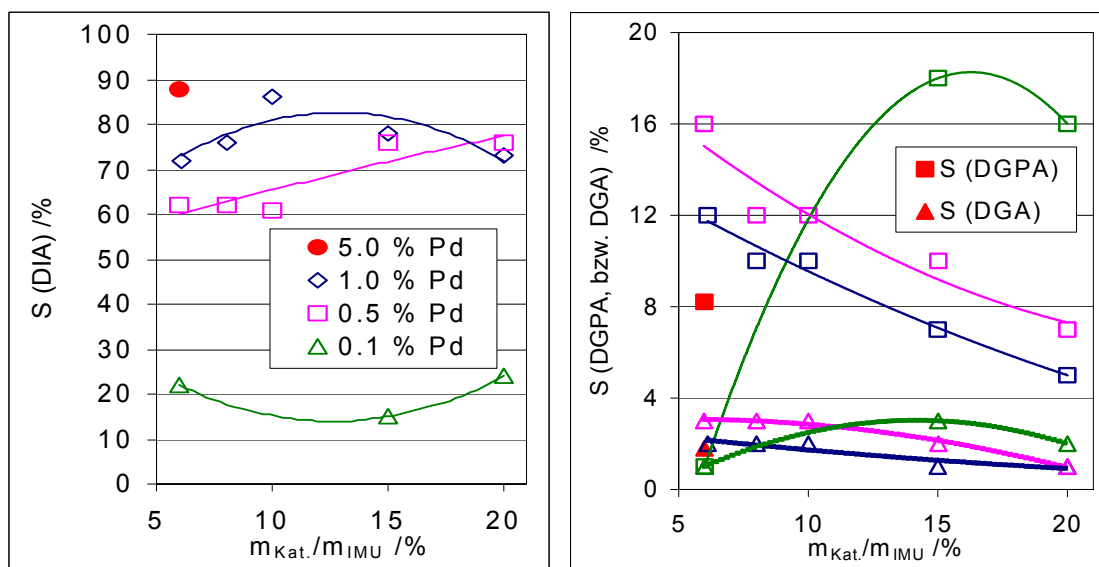


Abb. 5-24: Selektivitäten der Produkte DIA, DGPA und DGA als Funktion der Katalysator-Einwaage.

Die Abbildungen zeigen eindeutig, dass sich im untersuchten Bereich der Katalysator-Einwaagen nur mit dem 1 % Pd/C-Katalysator etwa gleich gute Ergebnisse erzielen lassen wie mit dem Standard-Katalysator. Die optimale Einwaage für diesen Katalysator liegt mit Bezug auf  $S(\text{DIA})$  bei ca. 13 % ( $g_{\text{Kat.}} g_{\text{IMU}}^{-1}$ ) (Abb. 5-24), mit Bezug auf die Gesamt-Produktausbeute bei ca. 10 % ( $g_{\text{Kat.}} g_{\text{IMU}}^{-1}$ ) (Abb. 5-25).

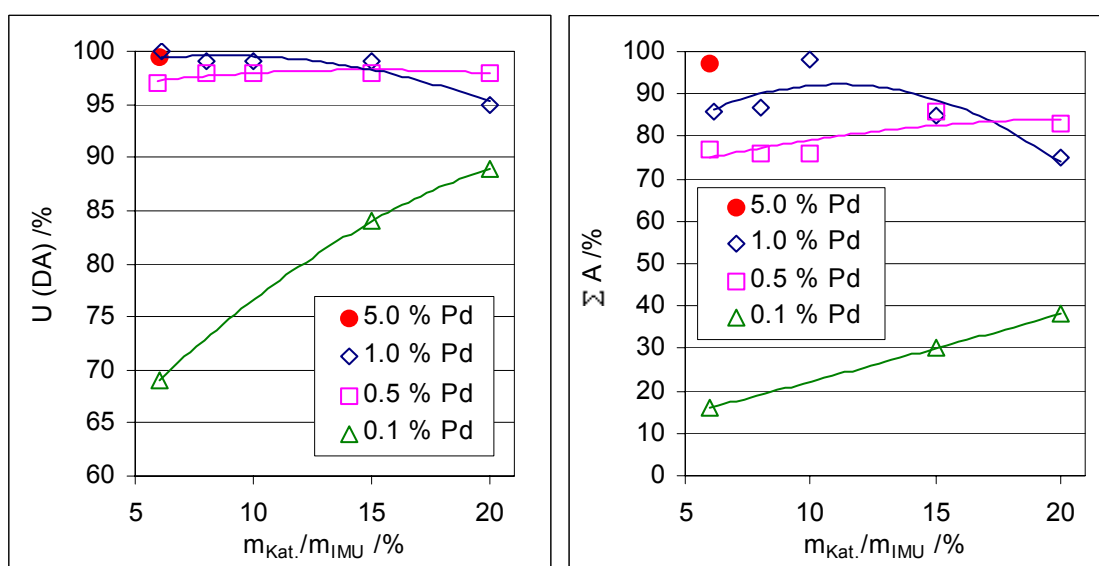


Abb. 5-25:  $U(\text{DA})$  und Gesamt-Produktausbeute ( $A(\text{DIA}) + A(\text{DGPA}) + A(\text{DGA})$ ) als Funktion der Katalysator-Einwaage.

Der 0,5 % Pd/C-Katalysator erreicht erst bei einer Einwaage von 20 % ( $\text{g}_{\text{Kat.}} \cdot \text{g}_{\text{IMU}}^{-1}$ ) annähernd die Performance des Standard-Katalysators, wohingegen der 0,1 % Pd/C-Katalysator im untersuchten Einwaage-Bereich eine ungenügende Performance aufweist. Mit ihm lassen sich nur Gesamt-Produktausbeuten von bis zu 40 % erzielen, während, 1 % Pd/C- und 0,5 % Pd/C-Katalysator hier maximale Werte von ca. 95 %, bzw. 89 % erreichen.

Weiterhin ist festzustellen, dass mit abnehmendem Metallgehalt verstärkt die Fragmentierungsprodukte DGPA und DGA gebildet werden. Bereits bei früheren Untersuchungen wurde festgestellt, dass bei eher geringen Katalysator-Hydrieraktivitäten die Hydrierung des Isomaltulosylamins zum DIA am stärksten gebremst wird. Damit können verstärkt Fragmentierungs-Reaktionen zu C<sub>9</sub>- und C<sub>6</sub>-Zuckern auftreten, was die Selektivitäten und Ausbeuten von DGPA und DGA erhöht.

Von besonderer Bedeutung ist bei dieser Untersuchung die Abhängigkeit der Selektivitäten, Umsätze und Ausbeuten von der eingebrachten Edelmetallmenge.

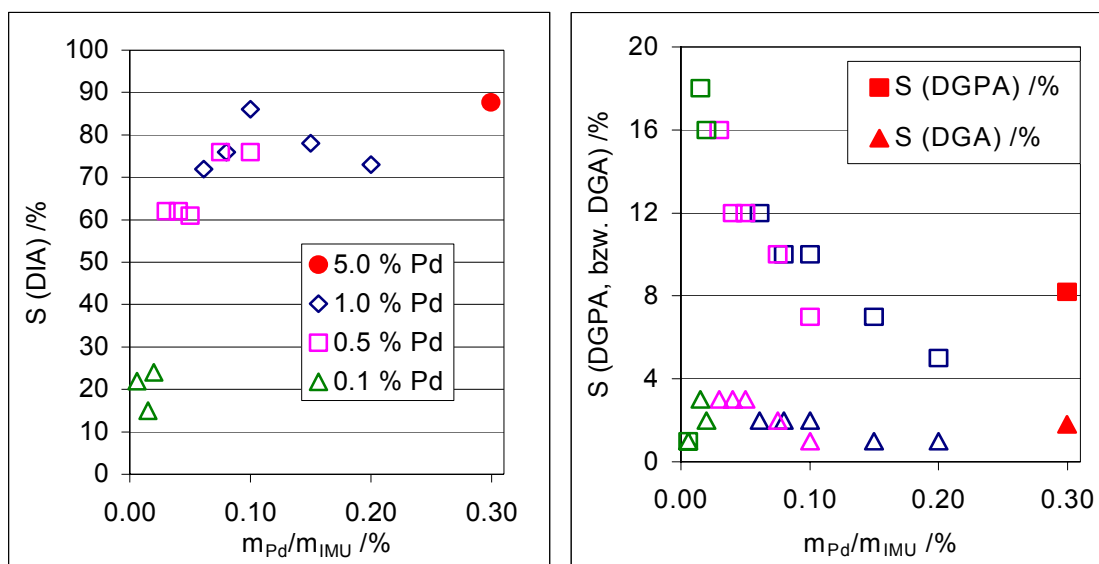


Abb. 5-26: Selektivitäten der Produkte DIA, DGPA und DGA als Funktion der eingesetzten Edelmetallmenge.

Dazu sind in Abb. 5-26 und Abb. 5-27 die entsprechenden Werte gegen die Pd-Menge in % ( $g_{Pd} g_{IMU}^{-1}$ ) aufgetragen. Auch hier bietet sich ein einheitliches Bild: Unterhalb einer Pd-Menge von etwa 0,10 % ( $g_{Pd} g_{IMU}^{-1}$ ) steigen S (DIA), U (DA) und  $\Sigma A$  zu höheren Pd-Mengen hin stark an und laufen dann mit geringer Steigung auf einen Grenzwert zu. Im Fall des 1 % Pd/C-Katalysators erfolgt für S (DIA) und  $\Sigma A$  ab einer eingebrachten Pd-Menge von etwa 0,12 % ( $g_{Pd} g_{IMU}^{-1}$ ) sogar eine Abnahme.

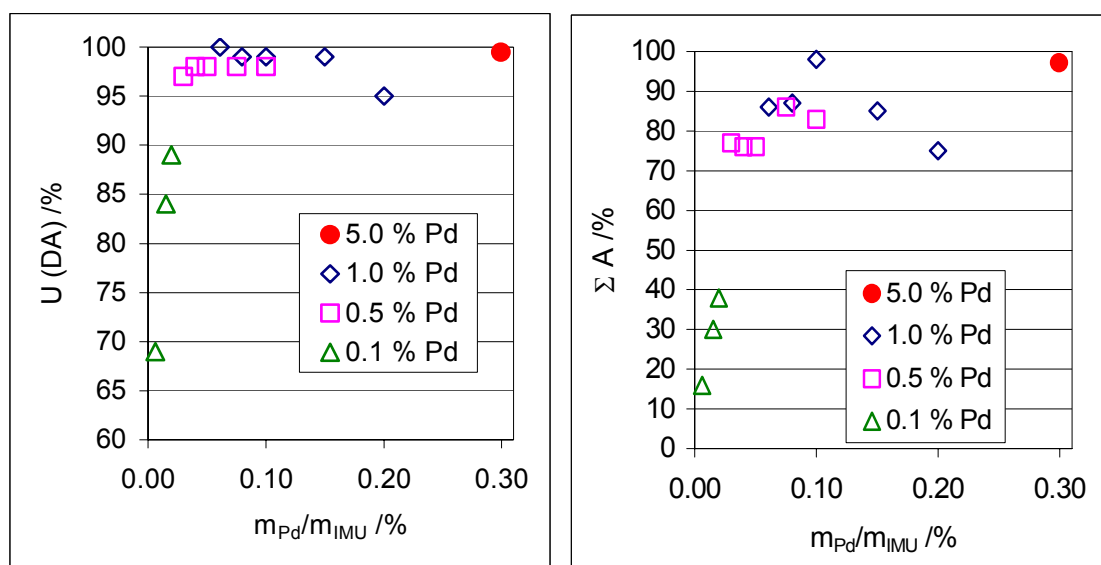


Abb. 5-27: U (DA) und Gesamt-Produktausbeute ( $A(DIA) + A(DGPA) + A(DGA)$ ) als Funktion der eingesetzten Edelmetallmenge.

Dieses Verhalten lässt sich in Abb. 5-24 und Abb. 5-25 bei Katalysator-Einwaagen von mehr als etwa 13 % ( $g_{Kat.} g_{IMU}^{-1}$ ) ebenfalls beobachten. Denkbare Gründe hierfür sind die verstärkte Adsorption von Produkten am Träger sowie ein höherer Anteil an Direkthydrierung von Zuckern zu Zuckeralkoholen aufgrund der stärkeren Hydrieraktivität. Es ist insgesamt festzustellen, dass S (IMU), U (DA) und  $\Sigma A$  entgegen dem zuvor Gesagten ausschließlich von der absolut eingebrachten Pd-Menge abzuhängen scheinen und nicht von der Verteilung, bzw. Konzentration auf dem Katalysator. So zeigen beispielsweise der 1 % Pd/C- und der 0,5 % Pd/C-Katalysator bei gleicher eingebrachter Metallmenge annähernd das gleiche Selektivitäts-/Umsatz-Verhalten.



Weiterhin fällt aber auch auf, dass bei Verwendung des 1 % Pd/C-Katalysators das Selektivitäts- und Umsatzverhalten des Standard-Katalysators bereits beim Einsatz wesentlich geringerer Pd-Mengen erreicht wird (ca. 0,12 % gegenüber 0,30 % ( $\text{g}_{\text{Pd}} \text{g}_{\text{IMU}}^{-1}$ )).

Im Hinblick auf einen Einsatz des Katalysators in der kontinuierlichen Hydrieranlage und aufgrund der zahlreichen zu vermeidenden Parallel-Reaktionen ist neben den bislang diskutierten Kenngrößen (S, U und A) die Aktivität des Katalysators von herausragender Bedeutung. Da im Batch-Reaktor die Eduktkonzentrationen und damit die Reaktionsgeschwindigkeiten ständig abnehmen, wird in diesem Fall häufig die Anfangsaktivität  $A_0$  herangezogen. Da das Edukt DA auch in nicht erwünschte Nebenprodukte abreagieren kann, soll vor allem die Anfangsaktivität von DIA  $A_{0,\text{DIA}}$  in  $\text{mmol L}^{-1} \text{h}^{-1}$  sowie die Edelmetall-bezogene DIA-Raum-Zeit-Ausbeute  $\text{RZA}_{\text{DIA}}$  in  $\text{mmol h}^{-1} \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$  Gegenstand der Diskussion sein. Letztere liefert ein Maß dafür, wie gut die eingebrachte Edelmetallmenge genutzt wird. In Abb. 5-28 ist  $A_{0,\text{DIA}}$  gegen die Katalysatoreinwaage und gegen die eingebrachte Menge Palladium aufgetragen.

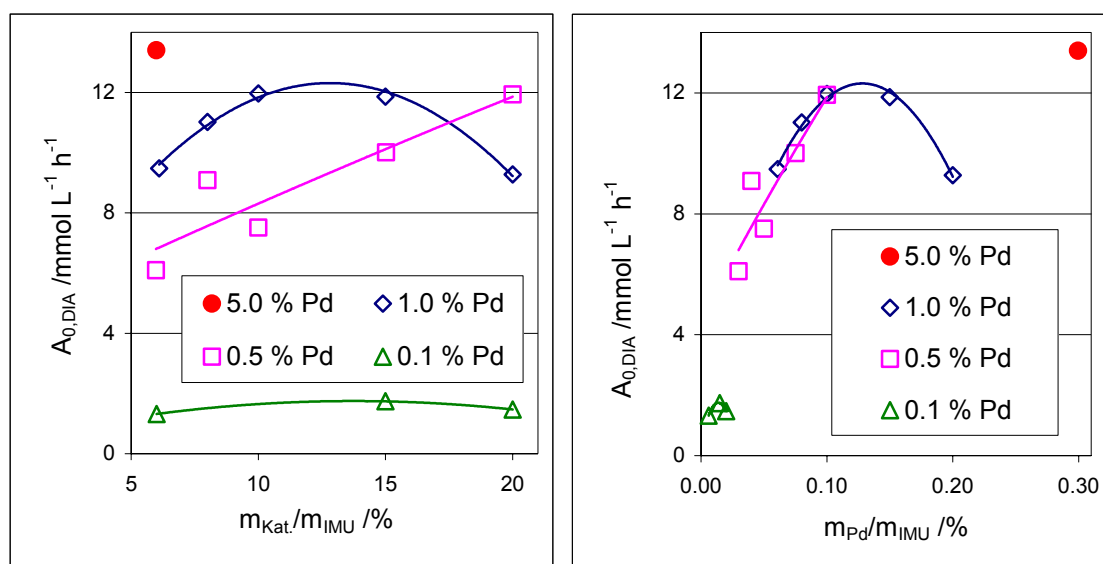


Abb. 5-28: Verlauf der DIA-Anfangsaktivitäten in Abhängigkeit von der Katalysator-Einwaage und von der eingebrachten Menge Palladium.

Bei  $A_{0,DIA}$  ergibt sich in etwa das gleiche Verhalten wie bei den zuvor diskutierten Parametern. Im untersuchten Bereich der Katalysator-Einwaagen erreicht der 1 % Pd/C-Katalysator den optimalen Wert bei ca. 12 – 13 % ( $g_{Kat.} g_{IMU}^{-1}$ ) und der 0,5 % Pd/C-Katalysator bei 20 % ( $g_{Kat.} g_{IMU}^{-1}$ ). Beide Katalysatoren erreichen dabei annähernd die Performance des Standard-Katalysators. Der 0,1% Pd/C-Katalysator zeigt wieder eine ungenügende Performance. An der Auftragung gegen die eingebrachte Menge Palladium ist sehr gut zu erkennen, dass auch die Anfangsaktivität im Wesentlichen von der Palladium-Menge abhängt und nicht von der Pd-Konzentration. So besitzen wie auch zuvor bei den Selektivitäten und Umsätzen der 1 % und der 0,5 % Pd/C-Katalysator im Überschneidungsbereich von 0,004 bis 0,007 % ( $g_{Pd} g_{IMU}^{-1}$ ) annähernd die gleiche Aktivität. Auch hier ist wieder zu beobachten, dass sich bei Verwendung des 1 % Pd/C-Katalysators mit einer wesentlich geringeren Edelmetall-Menge annähernd die gleiche Performance erzielen lässt, wie mit dem 5 % Pd/C-Standard-Katalysator.

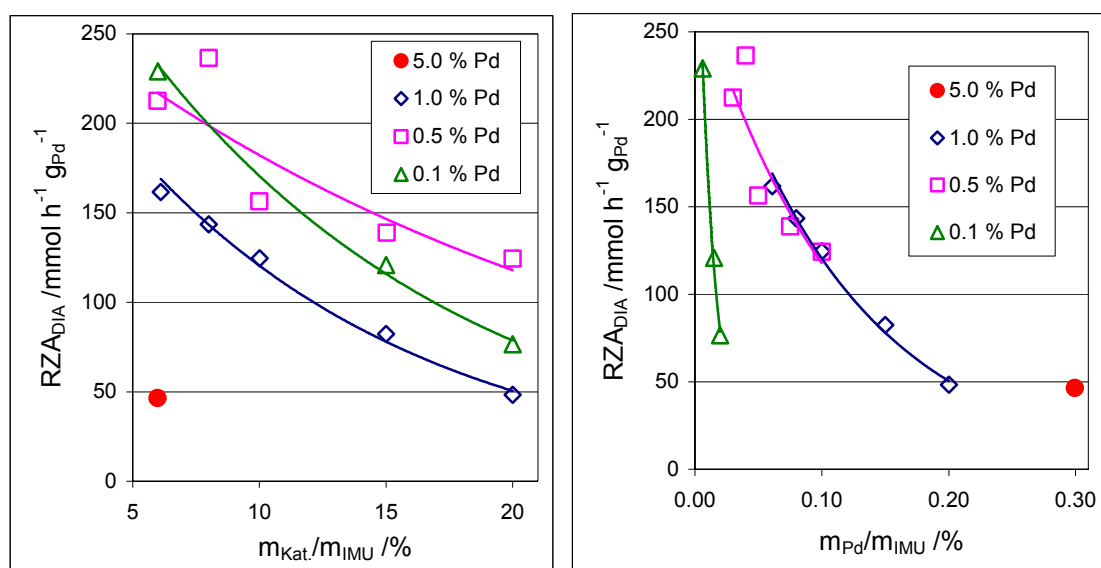


Abb. 5-29: Verlauf der DIA-Raum-Zeit-Ausbeuten in Abhängigkeit von der Katalysator-Einwaage und von der eingebrachten Menge Palladium.

Bei der Betrachtung der Raum-Zeit-Ausbeuten in Abb. 5-29 kehrt sich das oben beschriebene Verhalten um. Bezogen auf die eingesetzte Menge an Palladium schneidet der Standard-Katalysator mit 5 % Pd/C am schlechtesten ab.

Die beste Raum-Zeit-Ausbeute wird interessanterweise mit der geringsten Palladium-Menge erzielt. Diese Erkenntnis scheint auf den ersten Blick verblüffend und lässt die Folgerung zu, möglichst gering dotierte Katalysatoren zu verwenden, um die eingesetzte Pd-Menge möglichst gut auszunutzen. Bei einer einfachen Reaktion ohne einen großen Anteil an Nebenreaktionen und mit leichter Auftrennbarkeit der Reaktionsmischung (z. B. zur Rückführung nicht umgesetzter Edukte zur Erhöhung der Ausbeute) wäre die bessere Katalysatorausnutzung ein wichtiges Argument. Angesichts der vorliegenden reaktionstechnischen Problematik (zahlreiche Nebenreaktionen, aufwendige Abtrennung von Edukten und Produkten aus der Reaktionsmischung) ist jedoch vor allem die **absolute** Aktivität von entscheidender Bedeutung. Im untersuchten Bereich von Katalysatoreinwaagen besitzt praktisch ausschließlich der 1 % Pd/C-Katalysator eine zufriedenstellende **absolute** Hydrieraktivität.

Die durchgeführten Messungen führen zu dem Schluss, dass hinsichtlich der Aktivität vor allem der 1 % Pd/C-Katalysator und mit Einschränkungen auch der 0,5 % Pd/C-Katalysator für den Einsatz in der kontinuierlichen Hydrieranlage geeignet scheinen. Im Hinblick auf die eingeschränkte maximal mögliche Katalysator-Einwaage soll jedoch zunächst nur der 1 % Pd/C-Katalysator getestet werden.

Es bleibt anzumerken, dass die Ergebnisse dieser mit Suspensions-Katalysatoren durchgeführten Versuchsreihe sicher nicht ohne weiteres auf Festbett-Katalysatoren mit gleichen Pd-Gehalten übertragen werden können. Hierfür sind wiederum weitere Untersuchungen nötig, da bei größeren Katalysator-Partikeln u. U. Porendiffusionshemmung auftritt, was zu einer Verringerung des Katalysatornutzungsgrades führen kann.

## (2) 1 % Pd/C-Katalysator in der kontinuierlichen Hydrieranlage

Bei den vorangegangenen Untersuchungen im Batch-Reaktor hat sich herausgestellt, dass eine Absenkung des Palladium-Gehalts auf 1 % prinzipiell möglich ist (Abschnitt (1)).

Mit diesem Katalysator war eine Messung unter Beibehaltung der Standard-Edelmetallmenge ( $0,250 \text{ g Pd} \cong 25,0 \text{ g 1 \% Pd/C-Katalysator}$ ) nicht möglich, da eine im Vergleich zum Standard-Katalysator fünffach größere Katalysatoreinwaage im Reaktor nicht mehr ausreichend zuverlässig suspendiert werden kann. Es wurde daher eine Messung mit gleicher Katalysator-Trockeneinwaage ( $5,00 \text{ g Kat.} \cong 0,050 \text{ g Pd}$ ) und eine Messung mit 2,5-facher Katalysator-Trockeneinwaage ( $12,5 \text{ g Kat.} \cong 0,125 \text{ g Pd}$ ) durchgeführt. Abb. 5-30 zeigt die Bildungsgeschwindigkeitsverläufe von DIA, bzw. von IM im Vergleich zum entsprechenden Verlauf unter Standard-Bedingungen.

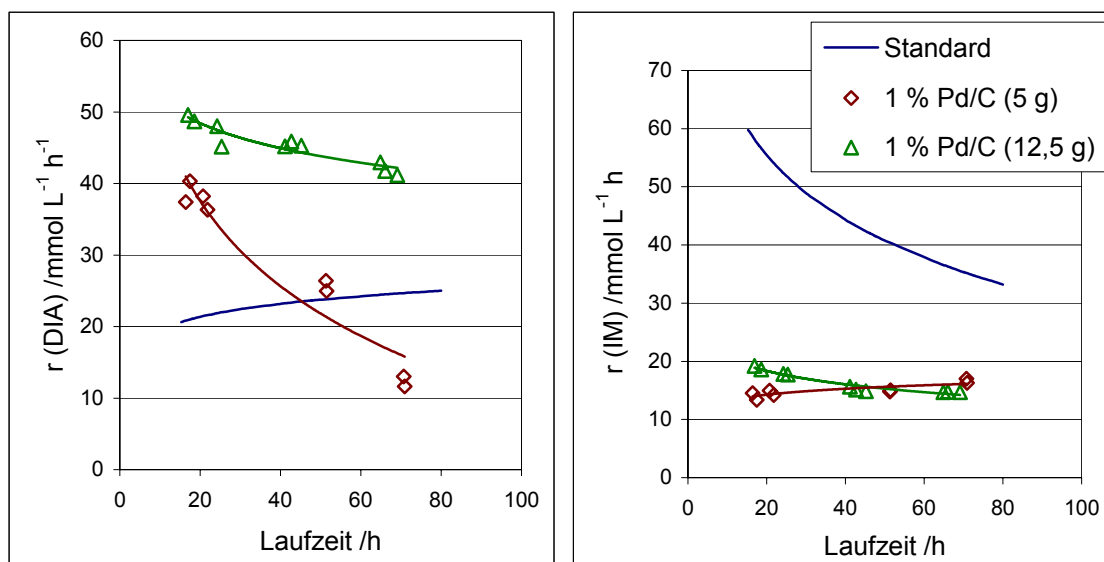


Abb. 5-30: DIA- und IM-Bildungsgeschwindigkeits-Verläufe beim Einsatz von 1 % Pd/C als Katalysator im Vergleich zum Standard-Katalysator.

Ein verblüffendes Ergebnis ist zunächst die im Vergleich zum Standard deutlich höhere DIA-Bildungsgeschwindigkeit bei Einsatz des 1 % Pd/C-Katalysators. In beiden Versuchen wurden zu Beginn über doppelt so große Werte für  $r(\text{DIA})$  erreicht, obwohl die in den Reaktor eingebrachte Pd-Menge geringer war. An der Auftragung von  $r(\text{IM})$  ist auch bereits ein Grund für dieses Verhalten zu erkennen. So wird bei Einsatz des 1 % Pd/C-Katalysators deutlich weniger IM gebildet.

Mit Blick auf die parallel ablaufenden heterogen katalysierten Reaktionen  $\text{IMU} + \text{DA} \rightarrow \text{DIA}$  und  $\text{IMU} \rightarrow \text{IM}$  besitzt dieser Katalysator bei den beiden untersuchten Einwaagen offensichtlich eine höhere Selektivität bezüglich DIA. An der raschen Abnahme von  $r(\text{DIA})$  in der Abbildung ist jedoch auch deutlich zu sehen, dass beim Einsatz von 5,0 g 1 % Pd/C die eingebrachte Katalysator-Menge noch zu gering ist und Nebenreaktionen zu einer schnellen Desaktivierung des Katalysators führen.

Die DIA-Bildungsgeschwindigkeit liegt zwar zu Beginn der Untersuchung höher als beim Standard-Ansatz, nimmt dann aber stark ab und beträgt nach 70 h noch ca.  $12 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Dies stellt was gegenüber dem Standard-Katalysator (ca.  $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) eine Verschlechterung um ca. 50 % dar. Bei einer Einwaage von 12,5 g 1 % Pd/C zeichnet sich hingegen innerhalb des Untersuchungszeitraums ein weitgehend stabiler Verlauf von  $r(\text{DIA})$  ab. Zudem liegt  $r(\text{DIA})$  mit über  $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  in diesem Fall fast 50 % über dem mit dem Standard-Katalysator erzielten Wert.

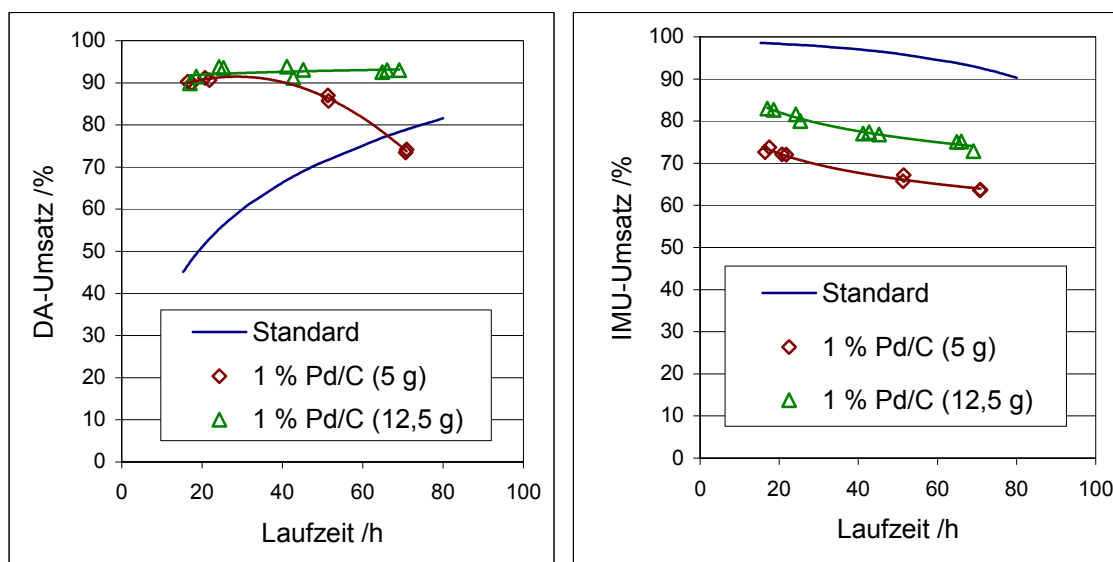


Abb. 5-31: DA- und IMU-Umsatz-Verläufe beim Einsatz von 1 % Pd/C als Katalysator im Vergleich zum Standard-Katalysator.

Die Umsatz-Verläufe der Edukte in Abb. 5-31 bestätigen das bislang Gesagte. U (DA) ist aufgrund der höheren Selektivität bezüglich der reduktiven Aminierung größer als unter Standard-Bedingungen, während U (IMU) aufgrund der geringeren Selektivität bezüglich der Direkthydrierung kleiner als unter Standard-Bedingungen ist. Auch hier zeigt sich am Rückgang von U (DA) die schnelle Katalysatordesaktivierung bei einer Einwaage von nur 5 g 1 % Pd/C.

Aus den betrachteten Messungen wird deutlich, dass es auch bei Verwendung des 1 % Pd/C-Katalysators zu einer Desaktivierung kommt. Inwieweit sich der geringere IMU-Umsatz in Verbindung mit höheren Konzentrationen an freien Zuckern (Beschleunigung der Braunprodukt-Bildung) negativ auf die Katalysator-Lebensdauer auswirkt und inwieweit beim Ansatz mit 12,5 g Katalysator die größere Aktivkohlemenge und damit höhere Adsorptionskapazität sich vielleicht verzögernd auf eine Desaktivierung auswirkt, muss durch weitere Untersuchungen über einen längeren Zeitraum geklärt werden.

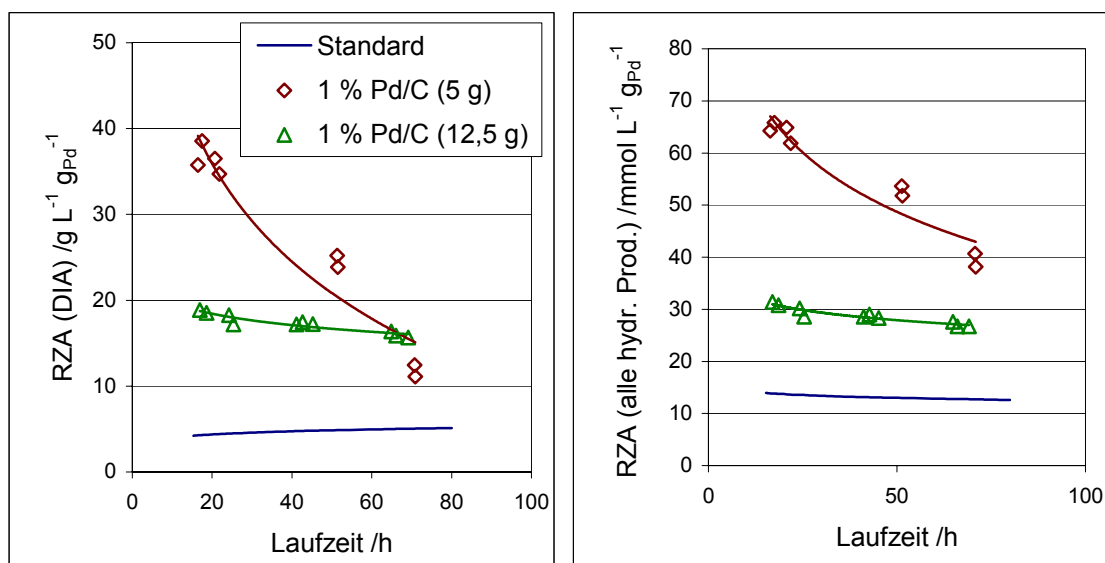


Abb. 5-32: Zeitliche Verläufe der Pd-Massen-bezogenen Raum-Zeit-Ausbeuten von DIA und von sämtlichen hydrierten Produkten beim Einsatz von 1 % Pd/C als Katalysator im Vergleich zum Standard-Katalysator.

In Abb. 5-32 sind abschließend die Pd-Massen-bezogenen Raum-Zeit-Ausbeuten von DIA und von sämtlichen hydrierten Produkten (aminierte Produkte und Zuckeralkohole) dargestellt. Die Abbildung zeigt deutlich, dass der 1 % Pd/C-Katalysator bezogen auf die eingesetzte Edelmetallmenge höhere Ausbeuten erzielt, wobei im Falle zu geringer **absoluter** Hydrieraktivität (5 g 1 % Pd/C) eine schnelle Desaktivierung durch Braunprodukte eintritt. Hinsichtlich der absoluten Hydrieraktivität und der Edelmetall-Ausnutzung ist die Verwendung von 1 % Pd/C bei einer Einwaage von 12,5 g am vorteilhaftesten, da mehr als doppelt so viel Zielprodukt DIA pro eingesetzter Edelmetallmenge gebildet wird.

#### 5.2.1.4 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator

Im Rahmen einer parallel durchgeführten Forschungsarbeit zeigte ein eigens präparierter 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Festbett-Katalysator der Firma Degussa bezüglich Ausbeute und Langzeit-Stabilität vielversprechende Ergebnisse. Es bestand daher großes Interesse, das Stabilitätsverhalten dieses Katalysators in der kontinuierlichen Hydrieranlage zu untersuchen.

##### (1) Optimierung der Einwaage im Batch-Reaktor

Bei der o. g. Forschungsarbeit erfolgte aus apparativen Gründen keine Optimierung der Katalysatoreinwaage. Stattdessen wurde der dort vorhandene Katalysatorkorb im Hydrier-Autoklav stets möglichst dicht gefüllt, um die mechanische Belastung des Katalysators durch Reibung der Pellets aneinander zu minimieren. Für den in dieser Arbeit verwendeten Batch-Reaktor wurde zunächst ebenfalls ein Katalysatorkorb entwickelt, um Festbett-Katalysatoren auch als solche untersuchen zu können. Es zeigte sich jedoch, dass mit dem Katalysatorkorb im Batch-Reaktor keine ideale Durchmischung mehr zu erreichen war. Aus diesem Grund wurde der 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator doch in zermörserter Form in Suspensions-Fahrweise eingesetzt.

Zunächst wurde in Anlehnung an die Versuche mit dem 1 % Pd/C-Suspensionskatalysator die Katalysatoreinwaage optimiert. In Tab. 5-7 sind die Katalysator-Einwaagen und die daraus resultierende Pd-Menge aufgeführt.

Die Versuche wurden mit zwei unterschiedlichen Katalysatorchargen durchgeführt (Versuche 1 bis 4 mit Charge 1, Versuche 5 bis 7 mit Charge 2). Dies war nötig, da nach den Versuchsreihen bei der Südzucker AG nicht mehr ausreichend Katalysator für die gesamten Messungen zur Verfügung stand. Bei den Messungen zeigte der Katalysator aus der zweiten Charge eine deutlich schlechtere Performance. Dies wird ganz besonders an der Auftragung der DIA- und IM-Anfangsaktivitäten in Abb. 5-33 deutlich.

Tab. 5-7: Messungen zur Bestimmung der optimalen Katalysatoreinwaage beim 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator.

Katalysator-Trockeneinwaage /g	Metallgehalt /%	eingebrachte Pd-Menge /g	m <sub>Kat.</sub> / m <sub>IMU</sub> /%	m <sub>Pd</sub> / m <sub>IMU</sub> /%
<b>Standard-Katalysator (5 % Pd/C)</b>				
0,88	5	0,044	6,0	0,30
<b>1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator</b>				
0,91	1	0,0091	6,30	0,060
1,57	1	0,015	10,8	0,11
3,00	1	0,030	20,7	0,21
4,50	1	0,045	31,1	0,31
6,08	1	0,061	42,1	0,42
7,51	1	0,075	52,0	0,52
9,08	1	0,091	62,8	0,63

In Abb. 5-33 ist zu sehen, dass bei Verwendung der 1. Charge Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator annähernd die DIA-Aktivität des Standard-Katalysators erreicht wird. Die IM-Aktivität ist hingegen geringer. Die geringere Neigung des Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysators zur Hydrierung der C=O-Doppelbindung wurde bereits im Rahmen der Untersuchungen bei der Südzucker AG festgestellt und ist positiv zu bewerten.



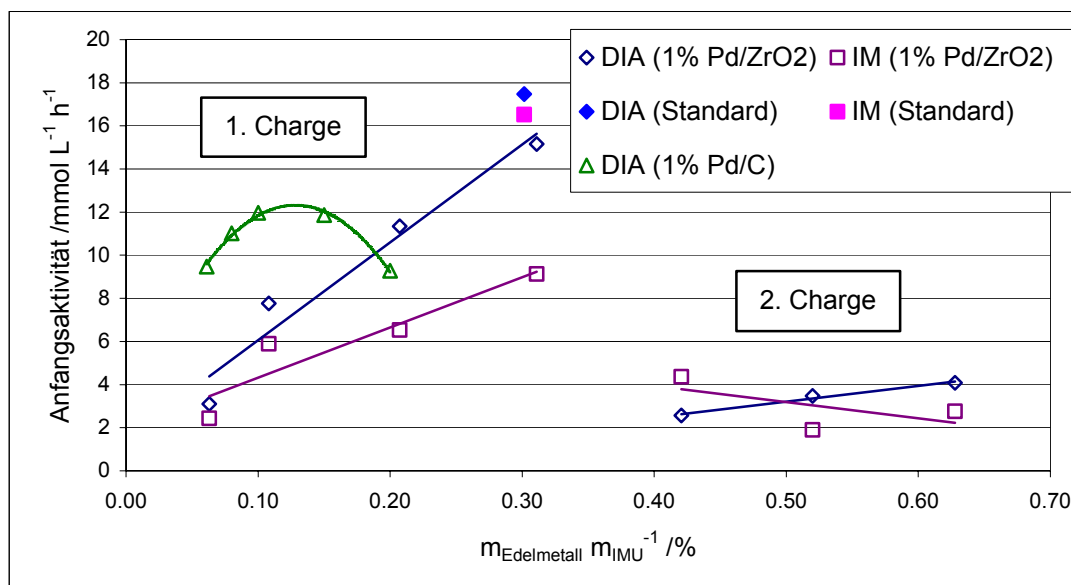


Abb. 5-33: DIA und IM-Anfangsaktivitäten bei der Einwaage-Optimierung für den 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator. Der Verlauf beim 1 % Pd/C-Katalysator sowie die Werte für den Standard-Katalysator sind zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

Die 1. Katalysator-Charge zeigt ab einer Einwaage von 0,20 % ( $g_{\text{Pd}} g_{\text{IMU}}^{-1} \approx 3,0 \text{ g}$  Katalysator) sogar eine höhere Aktivität bezüglich DIA als der in Abschnitt 5.2.1.2 beschriebene 1 % Pd/C-Suspensionskatalysator. Bedauerlicherweise konnte jedoch beim 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator wie oben bereits angesprochen die vielversprechende Aktivität der 1. Charge mit zwei folgenden Chargen vom Hersteller nicht reproduziert werden.

## (2) 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator in der kontinuierlichen Hydrieranlage

Der 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator wurde mit einer Einwaage von 5,0 g aus der 1. Charge in einem Einzelversuch auch in der kontinuierlichen Anlage getestet. Für weitere Versuche mit höheren Katalysator-Einwaagen aus dieser Charge stand jedoch wie bereits erwähnt nicht mehr ausreichend Katalysator-Material zur Verfügung.

Auf einen Einsatz des Katalysators aus den zwei vom Hersteller nachgelieferten Chargen in der kontinuierlichen Hydrieranlage wurde verzichtet, da diese nicht annähernd über das Aktivitätsniveau der ersten Charge verfügten (siehe vorangegangenen Abschnitt (1)).

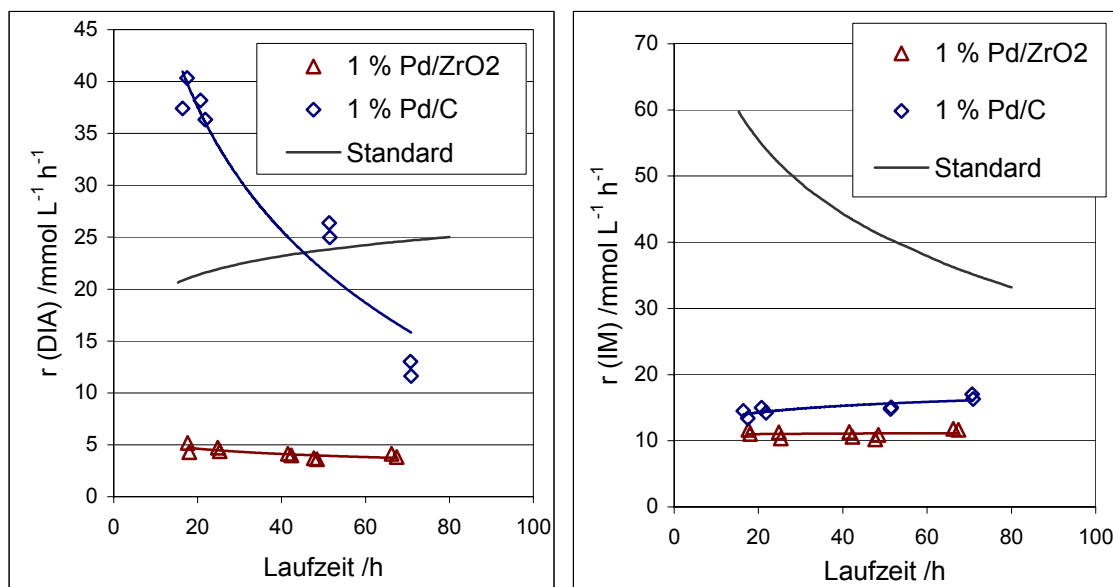


Abb. 5-34: DIA- und IM-Bildungsgeschwindigkeits-Verläufe beim Einsatz von 1 % Pd-Katalysatoren (Pd/ZrO<sub>2</sub> und Pd/C) im Vergleich zum Standard-Katalysator.

Zur besseren Vergleichbarkeit sind neben den Kurvenverläufen des Standard-Katalysators (5 % Pd/C, Einwaage 5,0 g) auch die Werte für den bereits in Abschnitt 5.2.1.3 besprochenen 1 % Pd/C-Katalysator (Einwaage 5,0 g) dargestellt, um für den 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator auch einen Vergleichsmaßstab bei gleicher eingebrachter Edelmetallmenge zu haben.

Zur Beschreibung der Katalysator-Performance erfolgt in Abb. 5-34 eine Gegenüberstellung der Volumen-bezogenen Bildungsgeschwindigkeiten von DIA und IM und in Abb. 5-35 eine Gegenüberstellung der DA- und IMU-Umsätze.

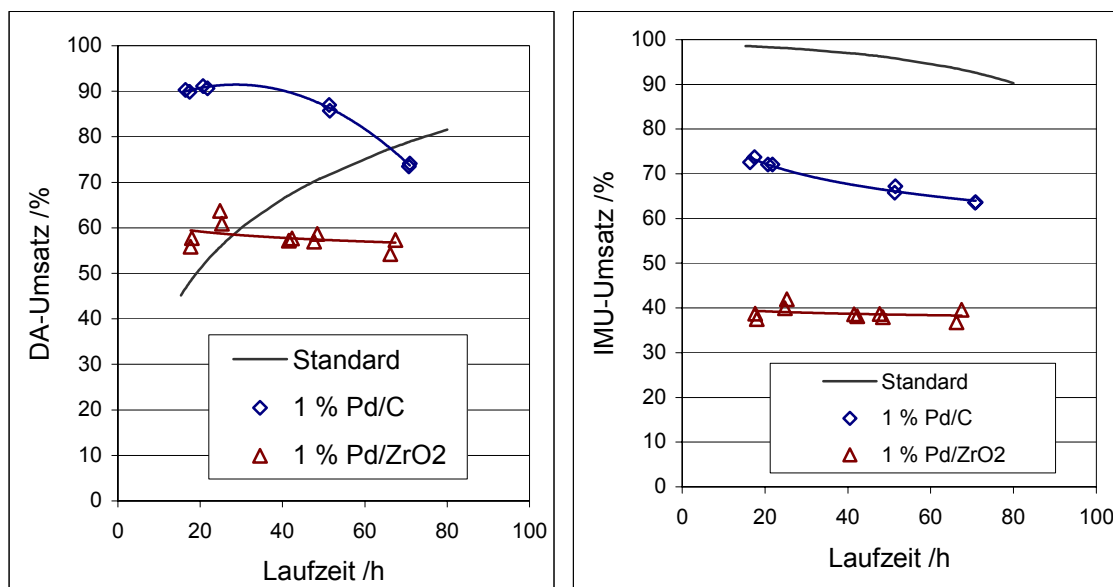


Abb. 5-35: DA- und IMU-Umsatz-Verläufe beim Einsatz von 1 % Pd-Katalysatoren (Pd/ZrO<sub>2</sub> und Pd/C) im Vergleich zum Standard-Katalysator.

Die Abbildungen belegen eine unzureichende absolute Hydrier-Aktivität des 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysators bei einer Einwaage von nur 5,0 g. So schneidet selbst der 1 % Pd/C-Katalysator bei gleicher Einwaage im untersuchten Zeitraum wesentlich besser ab.

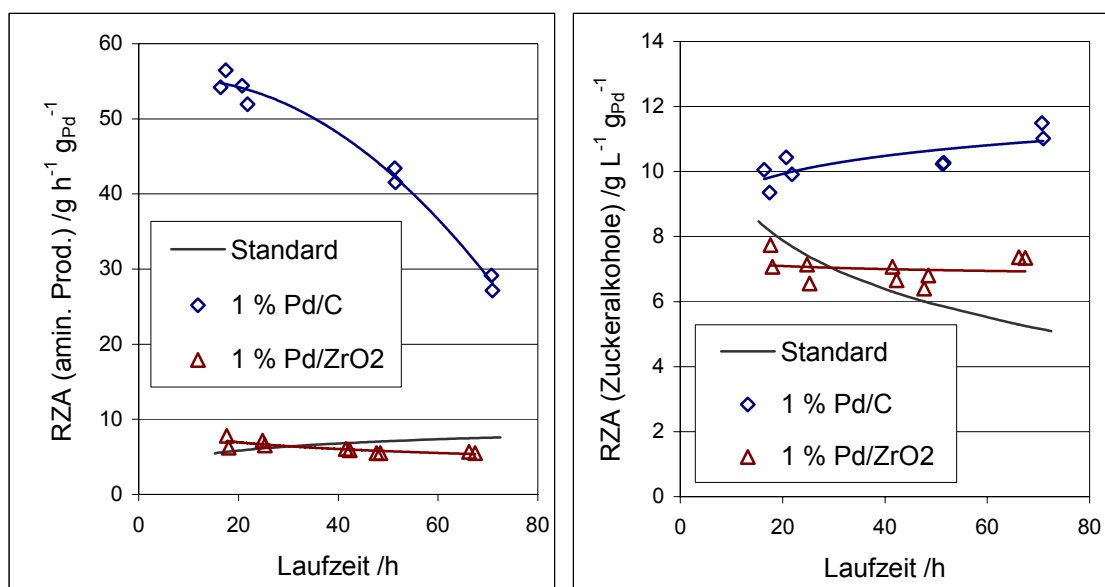


Abb. 5-36: Edelmetall-Massen-bezogene RZA-Verläufe der aminierten Produkte und der Zuckeralkohole beim Einsatz von 1 % Pd-Katalysatoren (Pd/ZrO<sub>2</sub> und Pd/C) im Vergleich zum Standard-Katalysator.

Auch bei Betrachtung der Edelmetall-Massen-bezogenen Raum-Zeit-Ausbeuten an aminierten Produkten sowie an Zuckeralkoholen in Abb. 5-36 wird deutlich, dass die Edelmetall-spezifische Hydrieraktivität des 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysators insgesamt geringer ist, als bei den Pd/C-Katalysatoren.

Zusammenfassend lässt sich aus den Versuchen in der kontinuierlichen Anlage sagen, dass der 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator bei einer Einwaage von 5,0 g nicht über ausreichend Aktivität verfügt und für die reduktive Aminierung in der kontinuierlichen Anlage nicht geeignet erscheint. Für eine abschließende Beurteilung des Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysators wären jedoch mit einer Katalysator-Charge vergleichbarer Aktivität weitere Messungen mit höheren Einwaagen nötig.

### 5.2.2 Ex situ-Spülversuche

Bereits im Rahmen des Vorgängerprojekts erfolgten zwei erste Versuche, den desaktivierten Katalysator durch zwischengeschaltete Spülphasen wieder zu regenerieren. Die Versuche erfolgten in der Regel unter Stress-Bedingungen, um mehrerer Desaktivierungs- und Spülphasen in relativ kurzer Zeit zu realisieren.

Mit 2-Propanol / Wasser (1 L L<sup>-1</sup>) als Reaktions-Lösungsmittelgemisch wurde kein Regenerierungseffekt beobachtet. Dagegen konnte beim Einsatz von DA-Eduktlösung als Spülmittel in mehreren aufeinanderfolgenden Desaktivierungs- und Regenerierungsphasen eine teilweise Wiederherstellung der Katalysatoraktivität beobachtet werden (Abb. 5-37). Gleichzeitig ist in Abb. 5-37 aber auch zu sehen, dass die Desaktivierung zunehmend schneller erfolgt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in den Spülphasen die Braunprodukte nicht vollständig von der Katalysatoroberfläche entfernt werden. Somit steht nach einer Spülphase nicht wieder die gleiche Anzahl an aktiven Zentren sowie die volle Adsorptionskapazität für Braunprodukte zur Verfügung.

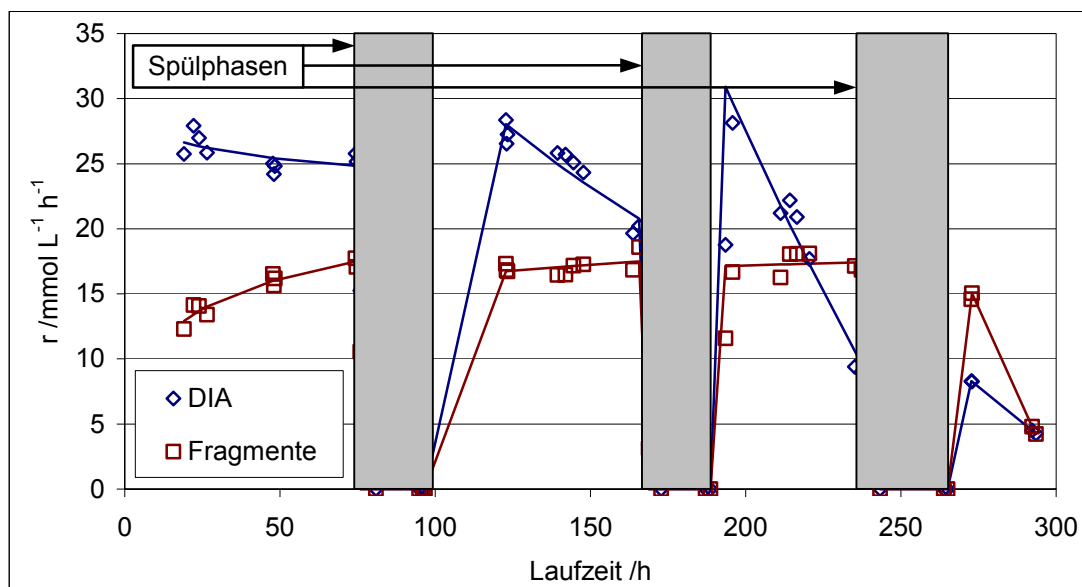


Abb. 5-37: Bildungsgeschwindigkeiten von DIA und den aminierten Fragmenten in einem Versuch mit drei Spülphasen; Desaktivierungsphase:  $\text{IMU/DA} = 1 \text{ mol mol}^{-1}$ ,  $90^\circ\text{C}$ ; Regenerierungsphase:  $0,8 \text{ g min}^{-1}$  DA-Eduktlösung  $\equiv 0,37 \text{ mol L}^{-1}$  n-Dodecylamin in 2-Propanol/Wasser ( $1 \text{ L L}^{-1}$ ),  $90^\circ\text{C}$ .

Um die prinzipielle Eignung verschiedener Spülmittel zu untersuchen, fanden verschiedene Lösungsversuche mit einer konzentrierten Braunprodukt-Lösung statt. Dabei bestätigte sich, dass die aus Isomaltulose und n-Dodecylamin entstehende Braunprodukt-Mischung in einfachen Alkoholen (Methanol, Ethanol, 2-Propanol) nur mäßig löslich ist. Sehr gut löslich sind die Braunprodukte dagegen in stärker unpolaren Lösungsmitteln wie Ethern (*tert*-Butylmethylether, Tetrahydrofuran) und halogenierten Lösungsmitteln (Chloroform, Dichlormethan). Da letztgenannte Lösungsmittel unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit als bedenklich einzustufen sind, sollten bei den Spülversuchen vor allem Ether zum Einsatz kommen. Zunächst erfolgten noch einige Vorversuche im Batch-Reaktor. Dabei wurde Aktivkohle, die zuvor mit Braunprodukten belegt worden war, in unterschiedlichen Lösungsmitteln suspendiert und die Menge an herausgelösten Braunprodukten halbquantitativ mittels UV-VIS-Adsorption bestimmt.

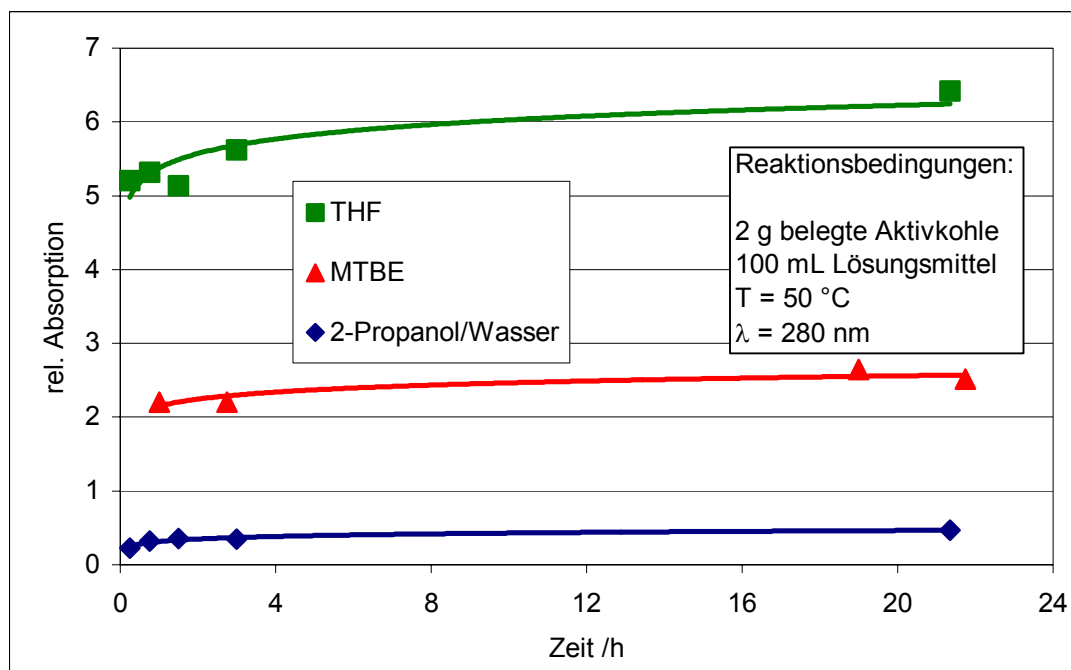


Abb. 5-38: Zeitlicher Verlauf der relativen UV-Absorption bei  $\lambda = 280 \text{ nm}$  bei Spülversuchen an belegter Aktivkohle mit unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Wie in Abb. 5-38 zu sehen ist, lösen *tert.*-Butyl-Methylether (MTBE) und Tetrahydrofuran (THF) die Braunprodukte wesentlich besser von der Aktivkohle ab als 2-Propanol/Wasser und sollten daher als Spülmittel zur Katalysator-Regenerierung geeignet sein.

Der Einsatz von MTBE hat sich bei der reduktiven Aminierung als unvorteilhaft herausgestellt, da MTBE in der Reversed-Phase-HPLC die gleiche Retentionszeit wie das Hauptprodukt DIA aufweist und verbliebene Reste von MTBE somit die Konzentrations-Bestimmung stark verfälschen.

Für ein Spülen mit THF wurde zunächst versucht, in einer Spülphase mit reinem THF zu spülen, um eine möglichst gute Regenerierung zu erreichen. In der Phase des Lösungsmittelwechsels kommt es jedoch immer wieder zu Verstopfungen in der Anlage, da Isomaltulose aufgrund der geringen Löslichkeit in THF als Feststoff ausfällt.

Um das zu vermeiden wurde als Spülmittel das Gemisch THF/Wasser ( $1 \text{ L L}^{-1}$ ) gewählt. Wie in Abb. 5-39 zu sehen ist, kommt es beim Einsatz dieses Spülmittels zu einem ähnlichen Verhalten wie bei DA-Lösung: Unmittelbar nach der ersten Spülphase wird das ursprüngliche Aktivitätsniveau zwar wieder erreicht, die Desaktivierung erfolgt jedoch zunehmend schneller. Auch durch die Verlängerung der zweiten Spülphase gelingt es nicht, den Katalysator besser zu regenerieren.

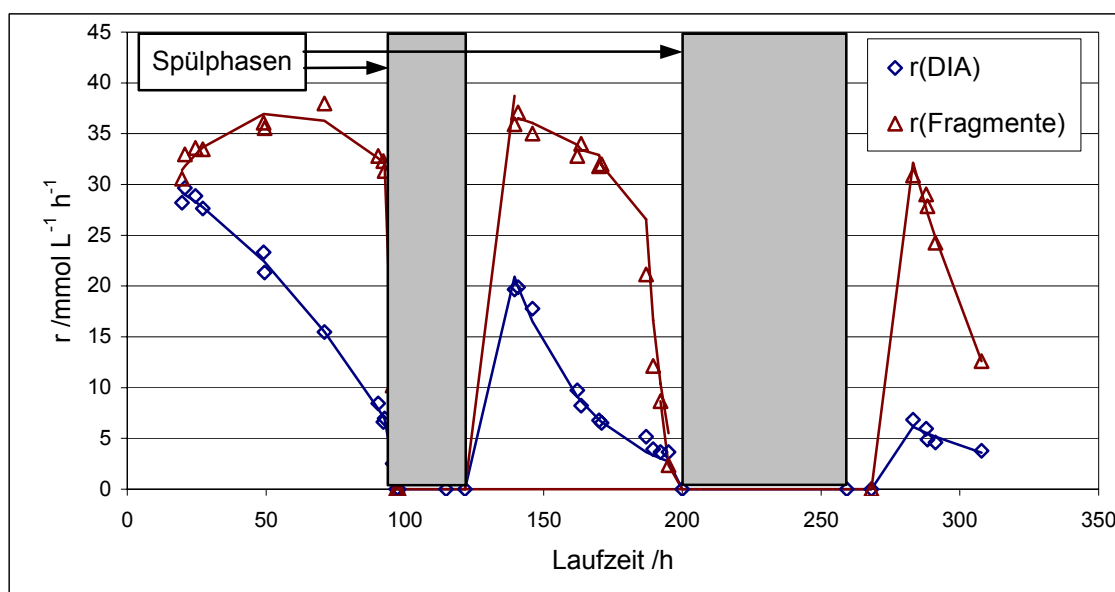


Abb. 5-39: Bildungsgeschwindigkeiten von DIA und den aminierten Fragmenten in einem Versuch mit zwei Spülphasen; Desaktivierungsphase:  $\text{IMU/DA} = 1 \text{ mol mol}^{-1}$ ,  $90^\circ\text{C}$ ; Regenerierungsphase:  $0,8 \text{ g min}^{-1}$  THF/Wasser ( $1 \text{ L L}^{-1}$ ),  $90^\circ\text{C}$ .

Als weiteres Spülmittel wurde Cyclohexan ausgewählt, da dieses aufgrund des Polaritätsunterschieds mit dem Lösungsmittel 2-Propanol/Wasser eine große Mischungslücke aufweist. Dies würde eine Aufarbeitung des Spülmittels (Abtrennung von 2-Propanol/Wasser und anschließende Rückgewinnung von Cyclohexan durch Rektifikation) erheblich vereinfachen.

Wie der Verlauf der Bildungsgeschwindigkeiten von DIA und den aminierten Fragmenten (DGPA, DGA und DGly) in Abb. 5-40 zeigt, wird auch durch das Spülen mit Cyclohexan/Wasser ( $1 \text{ L L}^{-1}$ ) keine vollständige Regenerierung des Katalysators erreicht.

Unmittelbar nach der Spülphase wird zwar wiederum in etwa die Ausgangsaktivität erreicht, es kommt jedoch wieder zu einer schnelleren Desaktivierung des Katalysators. Positiv anzumerken ist jedoch, dass sich beim Spülen mit Cyclohexan/Wasser die Braunprodukte erwartungsgemäß in der organischen Phase stark anreichern und somit einfach von der wässrigen Phase abgetrennt werden können.

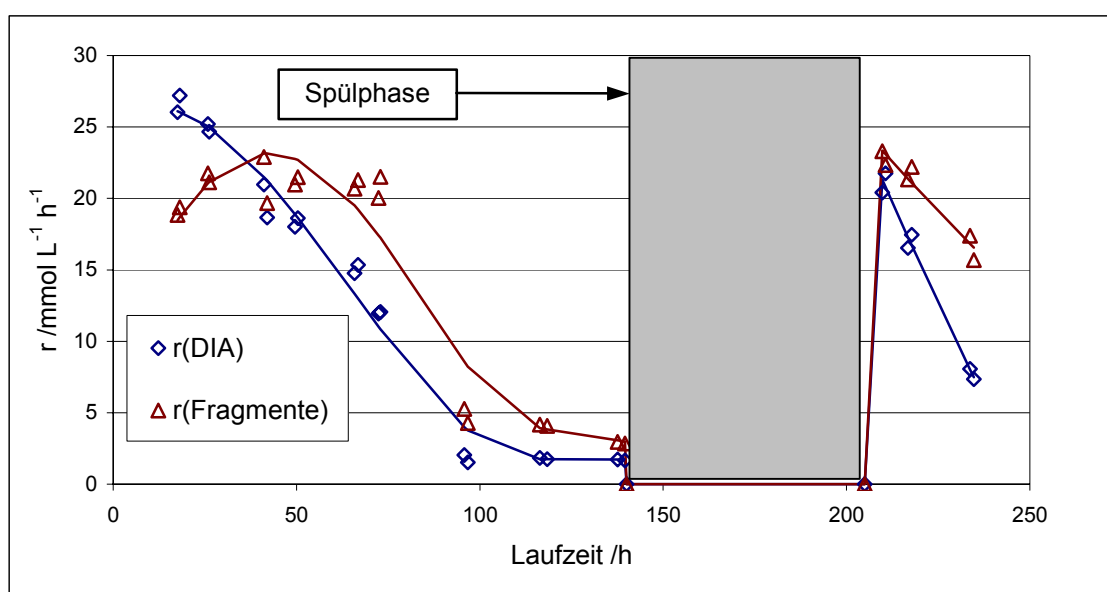


Abb. 5-40: Bildungsgeschwindigkeiten von DIA und den aminierten Fragmenten in einem Versuch mit einer Spülphase; Desaktivierungsphase: IMU/DA = 1 mol mol<sup>-1</sup>, 90 °C; Regenerierungsphase: 0,8 g min<sup>-1</sup> Cyclohexan/Wasser (1 L L<sup>-1</sup>), 90 °C.

Die unter den Stressbedingungen in großem Umfang entstehenden Braunprodukte dringen offensichtlich so tief in das Trägermaterial Aktivkohle ein, dass eine weitgehende Desorption auch bei Spülzeiten > 50 h durch einen einfachen Spülprozess nicht möglich ist. Nach den Ergebnissen der Untersuchungen erschien eine Modifikation des Lösungsmittel-Gemisches zur Erhöhung der Braunprodukt-Löslichkeit vielversprechender. So sollte von Beginn an eine Adsorption von Braunprodukten auf der Katalysatoroberfläche verhindert oder zumindest stark reduziert werden.



### 5.2.3 Modifizierung des Lösungsmittels

Bereits in vorangegangenen Arbeiten wurde der Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel auf die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Butylamin untersucht. Es ergaben sich zum Teil erhebliche Unterschiede im Produktspektrum, ohne dass die Gründe für dieses Verhalten explizit aufgeklärt werden konnten. Während im Reaktionsmedium Wasser das n-Butyl-isomaltulosylamin-1 das Hauptprodukt darstellt, nimmt beim Übergang über wässrig-alkoholische hin zu rein alkoholischen Systemen der Anteil des an 2-, bzw. 3-Position aminierte Zuckers zu. Beim Verwendung des aprotischen Lösungsmittels Dimethylformamid (DMF) wird hingegen überhaupt keine aminierte Isomaltulose gebildet; stattdessen stellt das DGPA-analoge 1-Desoxy-1-n-Butyl-3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-Glycerin mit einer Ausbeute von 83 % das Hauptprodukt dar.

#### 5.2.3.1 Voruntersuchungen im Batch-Reaktor

##### (1) Variation des Lösungsmittels

Bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin, bzw. mit technischen Kokosfettamin-Gemischen ist die Lösungsmittelauswahl durch den Polaritätsunterschied der Edukte stark eingeschränkt. Wie bereits an anderer Stelle erwähnt wird aus verfahrenstechnischen Gründen eine möglichst hohe IMU-Konzentration in der Reaktionslösung angestrebt (hohe Reaktionsgeschwindigkeit, hohe Raum-Zeit-Ausbeute). IMU ist in nicht wässrigen Lösungsmitteln kaum löslich, und der Lösungsvermittler für die unpolaren Fettamine sollte aus verfahrenstechnischen Gründen (Aufarbeitung, Preis, Toxikologie) ein „einfacher“ Alkohol (Methanol, Ethanol, 2-Propanol) sein. Damit ist die Verwendung von Wasser/Alkohol-Gemischen als Lösungsmittel naheliegend. So kommt unter Standard-Bedingungen das Lösungsmittelsystem Wasser / 2-Propanol (1 L L<sup>-1</sup>) zum Einsatz.

Zur Abschätzung des Lösungsmiteleinflusses erfolgten verschiedene Batch-Ansätze. Dabei war vor allem von Interesse, wie sich die charakteristischen Größen Selektivität, Umsatz und Ausbeute bei Absenkung oder Erhöhung der Lösungsmittelpolarität verändern. Folgende Lösungsmittel kamen neben dem Standard-Gemisch zum Einsatz:

Wasser

Methanol

2-Propanol

Wasser/2-Propanol/Cyclohexan (Volumenverhältnis: 2:1:1)

Bei den ersten drei Lösungsmitteln musste jeweils ein Edukt in fester Form vorgelegt werden. Im Fall von Wasser war dies n-Dodecylamin und im Fall von 2-Propanol und Methanol war dies Isomaltulose. Beim Einsatz von Wasser/2-Propanol/Cyclohexan kam es erwartungsgemäß zu der Ausbildung von zwei Flüssigphasen.

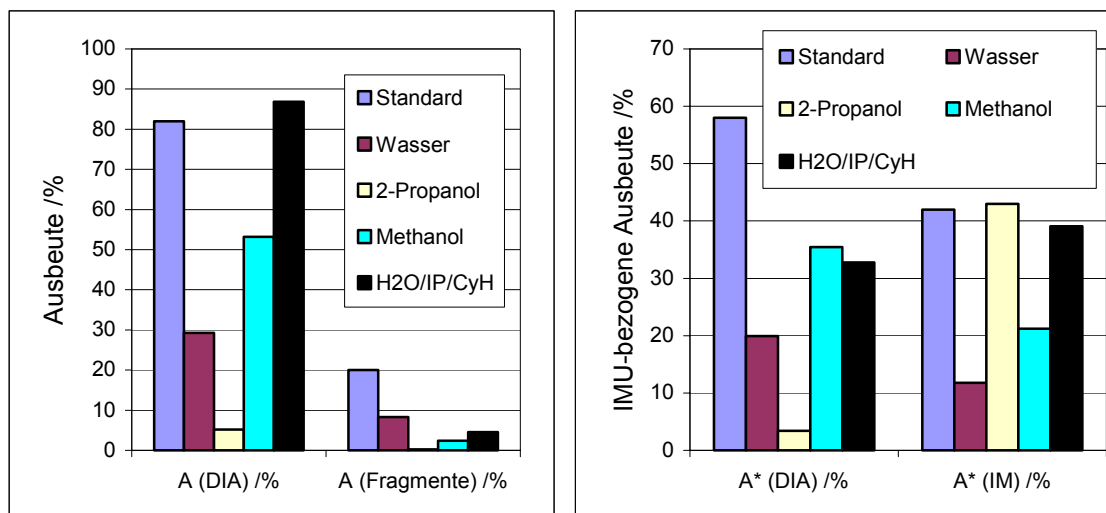


Abb. 5-41: Produktausbeuten und IMU-bezogene Ausbeuten beim Einsatz verschiedener Lösungsmittel in Batch-Ansätzen.

Wie in Abb. 5-41 zu sehen ist, kommt es zu teils erheblichen Einbußen bei den Ausbeuten.

In Wasser gehen sowohl die Ausbeuten an aminierten Produkten wie auch die Ausbeute am wichtigsten, durch Direkthydrierung gebildeten Nebenprodukt Isomalt gegenüber den Standard-Werten um ca. 60 % zurück. In 2-Propanol werden nur geringste Mengen an aminierten Produkten gebildet, während die Direkthydrierung von Isomaltulose zu IM den gleichen Umfang erreicht wie unter Standard-Bedingungen. In Methanol geht die Bildung aminierte Produkte um ca. 30 % und die Bildung von Isomalt um ca. 50 % zurück. Nur für das Lösungsmittelgemisch Wasser/2-Propanol/Cyclohexan werden bei den Ausbeuten mit den Standard-Ergebnissen vergleichbare Werte erzielt. In allen Fällen werden deutlich weniger aminierte Fragmente gebildet wie unter Standard-Bedingungen.

Bei der Reaktion in Wasser gehen die Ausbeuten an aminierten Produkten zurück, da n-Dodecylamin eine zweite flüssige Phase ausbildet und aufgrund der geringen Löslichkeit von DA in Wasser ( $0,078 \text{ g L}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ) nur sehr wenig DA in die wässrige Phase übergeht. Dementsprechend können auch keine Osylamine zur anschließenden Weiterreaktion gebildet werden. Es stellt sich jedoch die Frage, warum unter diesen Bedingungen die IM-Ausbeute nicht höher ausfällt.

Eine mögliche Ursache hierfür könnte einer vermehrte Anreicherung des unpolaren Katalysators in der unpolaren DA-Phase sein, wodurch es in der wässrigen Phase zu einer generellen Herabsetzung der Hydrieraktivität käme.

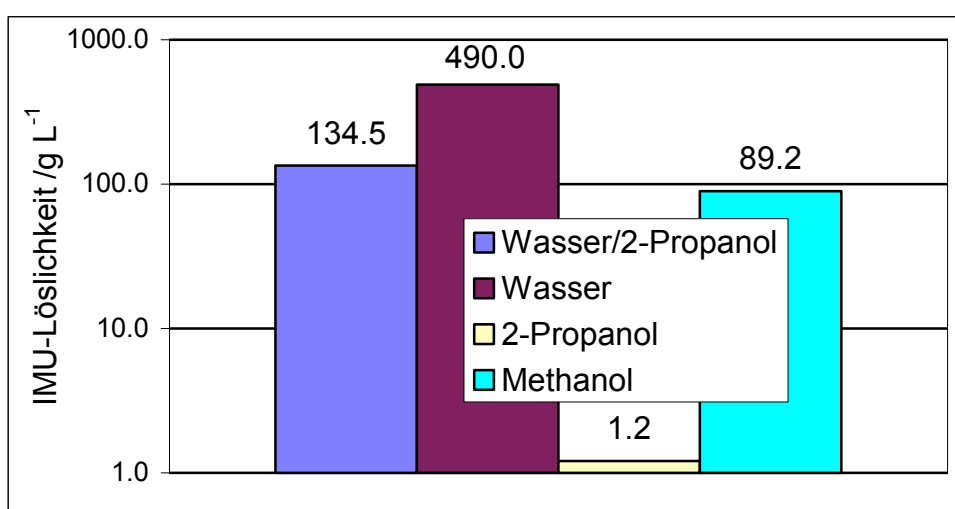


Abb. 5-42: Löslichkeit von Isomaltulose in verschiedenen Lösungsmitteln bei  $25^\circ\text{C}$ .

Abb. 5-42 zeigt die in Sättigungsversuchen bestimmte Löslichkeit von Isomaltulose in unterschiedlichen Lösungsmitteln. In 2-Propanol gilt bezüglich der Ausbeute an aminierten Produkten zunächst grundsätzlich das gleiche wie in Wasser, mit dem Unterschied, dass hier nicht DA sondern IMU eine zweite (feste) Phase ausbildet und nur in geringem Umfang in die alkoholische Phase übergeht (Löslichkeit von IMU in 2-Propanol:  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ; Abb. 5-42). Somit werden hier nur in sehr geringem Umfang aminierte Produkte gebildet. Interessanterweise liegt bei der Reaktion in 2-Propanol trotz der geringen IMU-Löslichkeit die IM-Ausbeute auf dem gleichen Niveau wie unter Standard-Bedingungen.

Anhand Abb. 5-42 ist zu erkennen, dass die IMU-Löslichkeit in Methanol in der gleichen Größenordnung liegt wie unter Standard-Bedingungen. Die theoretische IMU-Konzentration nach der Einwaage von ca.  $96 \text{ g L}^{-1}$  liegt nur geringfügig über diesem jedoch zu erkennen, dass die Löslichkeit von IMU in Methanol nur unwesentlich kleiner ist als in Wasser/2-Propanol.

## (2) Salz-Zusätze

In einer Reihe von Versuchen wurde durch Zusatz verschiedener Salze im Konzentrationsbereich von  $0,005$  bis  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  die Ionenstärke einerseits und der pH-Wert andererseits variiert. Aus dem Vorgängerprojekt war bekannt, dass sich eine starke Absenkung des pH-Wertes nachteilig auf die reduktive Aminierung auswirkt. Eine gezielte Erhöhung des pH-Wertes sollte aufgrund der höheren Konzentration an Hydroxid-Ionen die geschwindigkeitsbestimmende Epimerisierung Isomaltulose  $\rightarrow$  Isomaltose beschleunigen und wurde bislang noch nicht versucht. Aus diesem Grund wurden zur pH-Variation vor allem basische Salze ( $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche waren jedoch völlig uneinheitlich, was unter Umständen darauf zurückzuführen ist, dass die Parameter Ionenstärke und pH nicht unabhängig voneinander variiert werden konnten.

Bereits bei Salzkonzentrationen von  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  kam es in der Regel zu einer Heterogenisierung der Lösung, da sich n-Dodecylamin aufgrund seines unpolaren Charakters in einer zweiten Phase abschied und damit einhergehend der pH-Wert der Lösung kleiner wurde. Bei Zugabe stark basischer Salze ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) kam es zu einer starken Zunahme der Direkthydrierung auf Kosten der reduktiven Aminierung.

### 5.2.3.2 In situ-Spülversuche in der kontinuierlichen Hydrieranlage

Ziel dieser Strategie war es, durch geeignete Zusätze das Lösungsmittel so zu modifizieren, dass die Braunprodukte weitgehend in Lösung gehalten werden und nur noch in geringem Umfang auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren.

#### (1) Vorversuche unter Stressbedingungen

Zur Vorauswahl geeigneter unpolarer Lösungsmittelzusätze wurden Versuche unter Stressbedingungen ( $90^\circ\text{C}$ , molares Verhältnis (Zucker/Amin) = 1) durchgeführt. Als Lösungsmittelzusätze wurden *tert.*-Butylmethylether (MTBE), Tetrahydrofuran (THF) sowie Cyclohexan (CyH) eingesetzt.

Als Veränderung gegenüber den bisher durchgeführten Versuchen ist anzumerken, dass sich beim Einsatz von Cyclohexan als Spülmittel im Lösungsmittelgemisch zwei Flüssigphasen bilden. Wurden nun in der üblichen Weise Proben genommen (ca. 1 mL am Probenahme-Ventil), war das entnommene Probenvolumen aufgrund der Phasentrennung im Reaktorauslass nicht mehr repräsentativ für den Reaktorinhalt. Bei den betroffenen Ansätzen wurde daher die Probenahme wie folgt modifiziert: Die Produktlösung wurde über einen Zeitraum von mindestens 30 min statt in der üblichen Produktflasche in einem 500 mL-Messkolben aufgefangen, in dem gekühltes Methanol vorgelegt worden war. Dies ermöglichte einerseits die exakte Bestimmung der aufgefangenen Probenmasse.

Andererseits erhielt man durch das anschließende Auffüllen des Messkolbens mit Methanol eine homogene Lösung mit bekannter Verdünnung. Weiterhin konnte auf diese Weise verhindert werden, dass in der Produktlösung verbliebenes Edukte (v. a. Zucker) durch homogen ablaufende Braunprodukt-Reaktionen verbraucht und so die Analyse verfälscht wird.

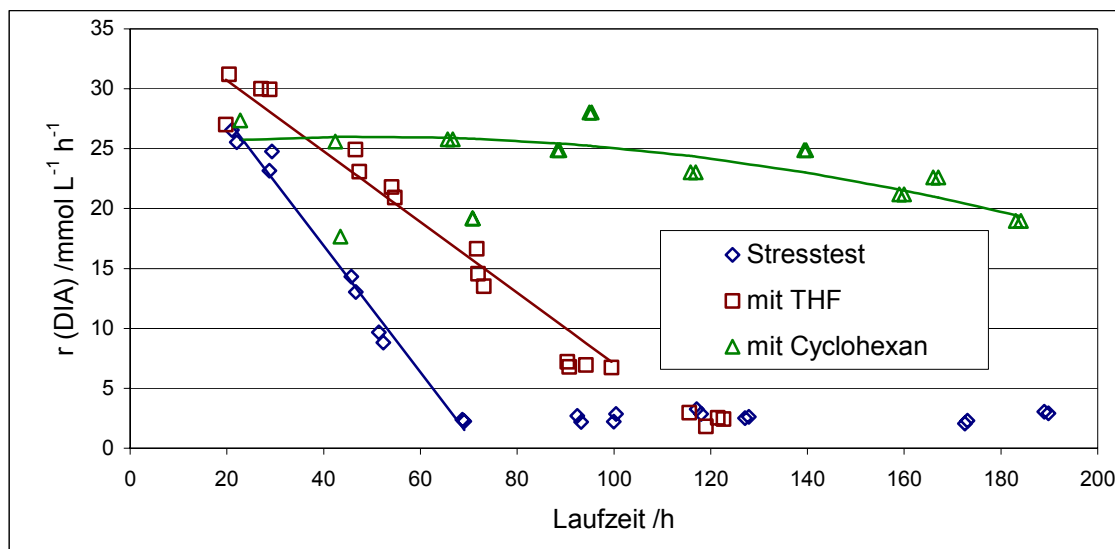


Abb. 5-43: Reduktive Aminierung in der kontinuierlichen Hydrieranlage unter Stressbedingungen (90 °C, molares Eduktverhältnis IMU/DA = 1); Lösungsmittel-Anteil: 5 % (L L<sup>-1</sup>) THF, 25 % (L L<sup>-1</sup>) CyH.

Der Versuch mit MTBE ließ sich leider nicht auswerten, da das Hauptprodukt DIA und MTBE unter den verwendeten Analysenbedingungen die gleiche Retentionszeit aufwiesen. Der zeitliche Verlauf der Hauptprodukt-Konzentration (DIA) bei den anderen Versuchen ist in Abb. 5-43 dargestellt.

Wie in der Abbildung zu sehen ist, erfolgt beim Einsatz beider Lösungsmittel die Desaktivierung bezüglich DIA weniger schnell. Es wurden daher mit beiden Lösungsmitteln weitere Untersuchungen unter Standard-Reaktionsbedingungen (75 °C, molares Verhältnis (Zucker/Amin) = 1,5 ) und mit verschiedenen Lösungsmittelmischungen durchgeführt. Ein Überblick über die Bedingungen der einzelnen Versuche liefert Tab. 5-8.

Tab. 5-8: Untersuchungen zur Vermeidung der Katalysatordesaktivierung.

Nr.	Lösungsmittel-Gemisch	Zusammensetzung (L L <sup>-1</sup> )	Flüssigphase
1	Wasser / 2-Propanol (Standard)	0,5 / 0,5	homogen
2	Wasser / 2-Propanol / Cyclohexan	0,5 / 0,25 / 0,25	Emulsion
3	Wasser / 2-Propanol / Cyclohexan	0,5 / 0,375 / 0,125	Emulsion
4	Wasser / Methanol / Cyclohexan	0,5 / 0,25 / 0,25	Emulsion
5	Wasser / Methanol / Cyclohexan	0,5 / 0,375 / 0,125	Emulsion
6	Wasser / 2-Propanol / THF	0,5 / 0,25 / 0,25	homogen
7	Wasser / 2-Propanol / THF	0,5 / 0,125 / 0,375	homogen

## (2) Das Lösungsmittelsystem Wasser / 2-Propanol / Cyclohexan

Bei der Verwendung von Wasser/2-Propanol/Cyclohexan als Lösungsmittel-Gemisch entstehen Emulsionen, die sich außerhalb des Reaktors in wenigen Minuten in zwei Phasen trennen. Sollten sich die Braunprodukte gut in der organischen Phase lösen und das Zielprodukt überwiegend in der wässrigen Phase, ließe sich zusätzlich zu einem Regenerierungseffekt auch die Produkt-Aufarbeitung erheblich vereinfachen.

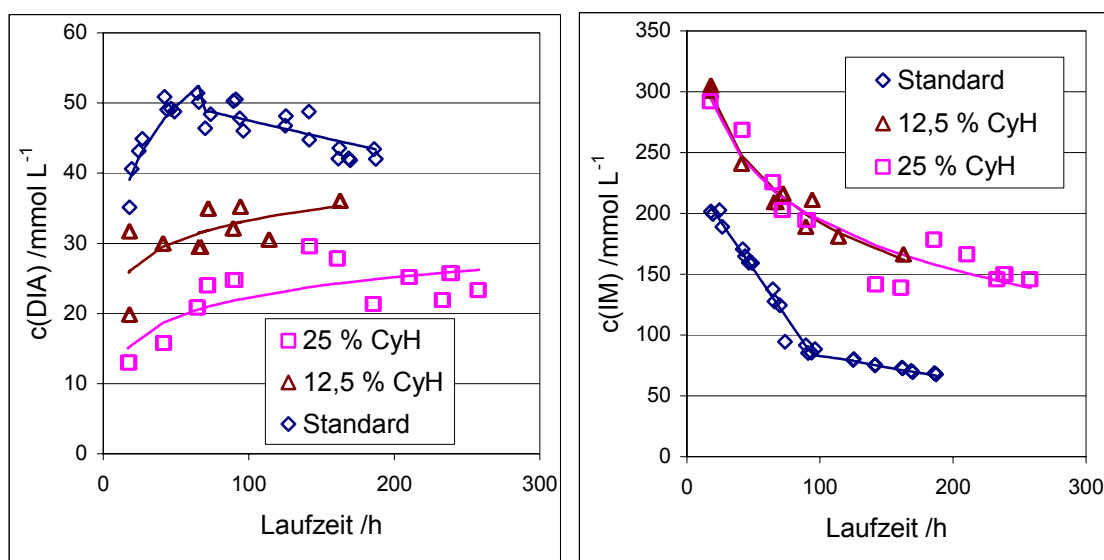


Abb. 5-44: Konzentrationsverläufe von DIA und IM für das Lösungsmittelsystem Wasser / 2-Propanol / Cyclohexan.

Abb. 5-44 zeigt den zeitlichen Verlauf der DIA- und der IM-Konzentration bei Versuchen mit 12,5 %, bzw. 25 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Cyclohexan im Lösungsmittelgemisch.

Es ist zu sehen, dass in der Gegenwart von Cyclohexan deutlich weniger DIA gebildet wird als bei der Standard-Reaktion. Grund dafür ist die Phasenverteilung von n-Dodecylamin.

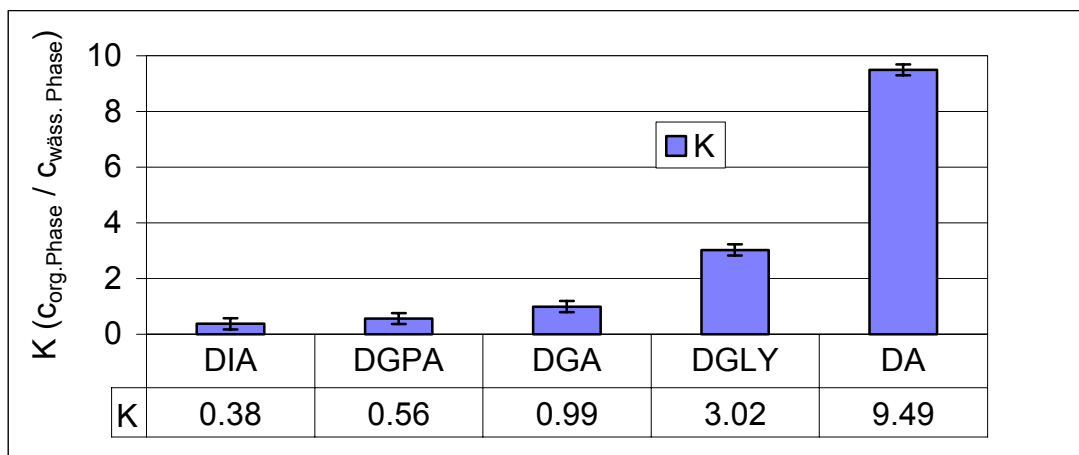


Abb. 5-45: Aus der Phasenverteilung in der Produktlösung (Wasser/2-Propanol/Cyclohexan = 50 % / 25 % / 25 %) experimentell ermittelte Verteilungskoeffizienten.

Wie aus Proben während dem Versuch ermittelt wurde, liegt der Phasenverteilungskoeffizient  $K$  ( $c_{\text{org. Phase}}/c_{\text{wäss. Phase}}$ ) im Lösungsmittelgemisch Wasser / 2-Propanol / Cyclohexan (50 % / 25 % / 25 %) unter Reaktions-Bedingungen bei etwa 9,5 (Abb. 5-45). Die Konzentration von DA in der wässrigen Phase ist somit stark herabgesetzt, was eine geringere Osylamin-Bildungsgeschwindigkeit und damit eine geringere DIA-Bildungsgeschwindigkeit zur Folge hat. Unter diesen Bedingungen kommt es verstärkt zur Direkthydrierung von Isomaltulose zum Isomalt (IM). Ein Beleg hierfür sind auch die Umsatz-Diagramme von DA und IMU in Abb. 5-46.

Wie in Abb. 5-46 zu sehen ist, liegt der DA-Umsatz bei der Zugabe von Cyclohexan zu Beginn auf einem sehr niedrigen Niveau; mit steigender Laufzeit nähert sich  $U$  (DA) jedoch dem Standard-Wert an. Der zeitliche Verlauf von  $U$  (IMU) liegt nur geringfügig unterhalb dem Standard-Verlauf.



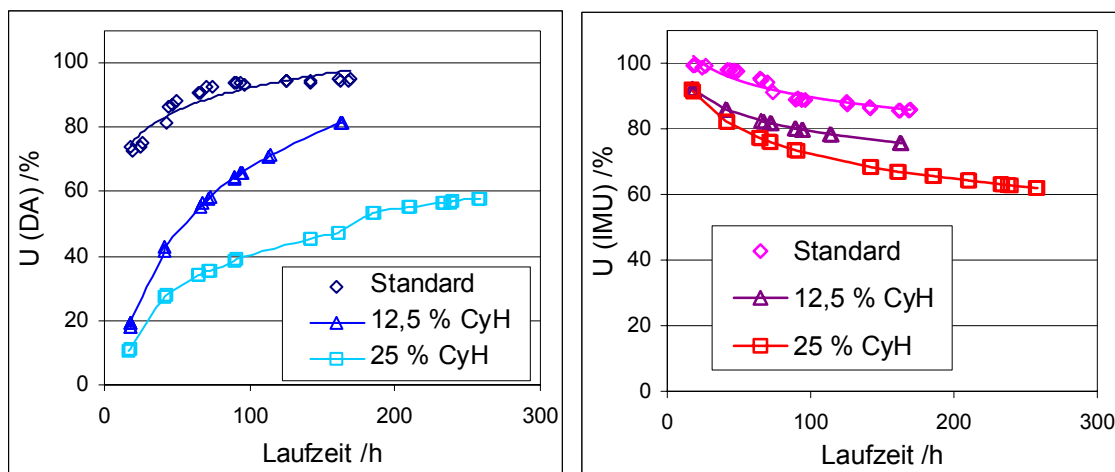


Abb. 5-46: Umsatz-Diagramme von DA und IMU für das Lösungsmittelsystem Wasser / 2-Propanol / Cyclohexan.

Aus dem Verlauf der Raum-Zeit-Ausbeuten in Abb. 5-47 wird deutlich, dass die Zugabe von Cyclohexan unter den gewählten Reaktions-Bedingungen eine geringere Raum-Zeit-Ausbeute an aminierten Produkten liefert. Gleichzeitig zeigt Abb. 5-47, dass die Desaktivierung durch die Zugabe von Cyclohexan gebremst werden kann:

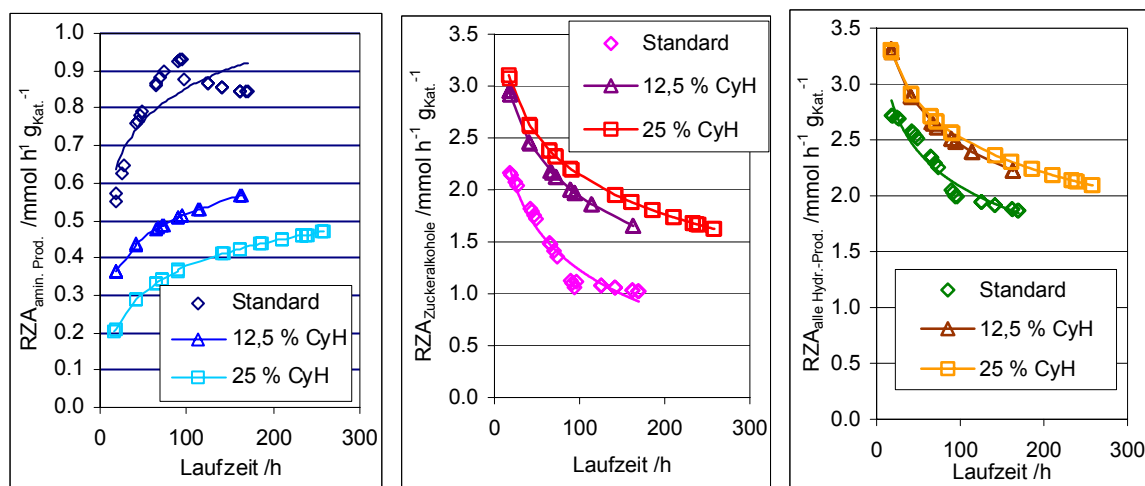


Abb. 5-47: Verlauf verschiedener Raum-Zeit-Ausbeuten ( $\Sigma$  aller aminierten Produkte,  $\Sigma$  aller Zuckeralkohole,  $\Sigma$  aller Hydrierprodukte) jeweils in mmol h<sup>-1</sup> g<sub>Kat.</sub><sup>-1</sup> für das Lösungsmittelsystem Wasser / 2-Propanol / Cyclohexan.

Die RZA bezüglich der Zuckeralkohole und bezüglich aller Hydrier-Produkte beginnt beim Zusatz von Cyclohexan auf einem höheren Niveau und geht weniger stark zurück als unter Standard-Bedingungen. Dies wird bereits durch 12,5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Cyclohexan im Lösungsmittel-Gemisch erreicht. Es sind jetzt noch Bedingungen zu finden, unter denen die Ausbeute an DIA auf das Standard-Niveau angehoben werden kann.

### (3) Das Lösungsmittelsystem Wasser / Methanol / Cyclohexan

Verwendet man statt 2-Propanol Methanol, so entstehen in den untersuchten Lösungsmittelgemischen sehr stabile Emulsionen, die sich auch nach mehreren Tagen nicht in zwei Phasen auftrennen. Wie aus Abb. 5-48 ersichtlich ist, liegen auch hier die DIA-Konzentrationen unterhalb des Standard-Niveaus. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich wieder die ungünstige Phasenverteilung von DA. Der IM-Konzentrationsverlauf zeigt, dass auch hier die Desaktivierung verringert werden kann, im vorliegenden Lösungsmittelgemisch Wasser / Methanol / Cyclohexan jedoch erst bei einem Cyclohexan-Anteil von 25 % ( $\text{L L}^{-1}$ ).

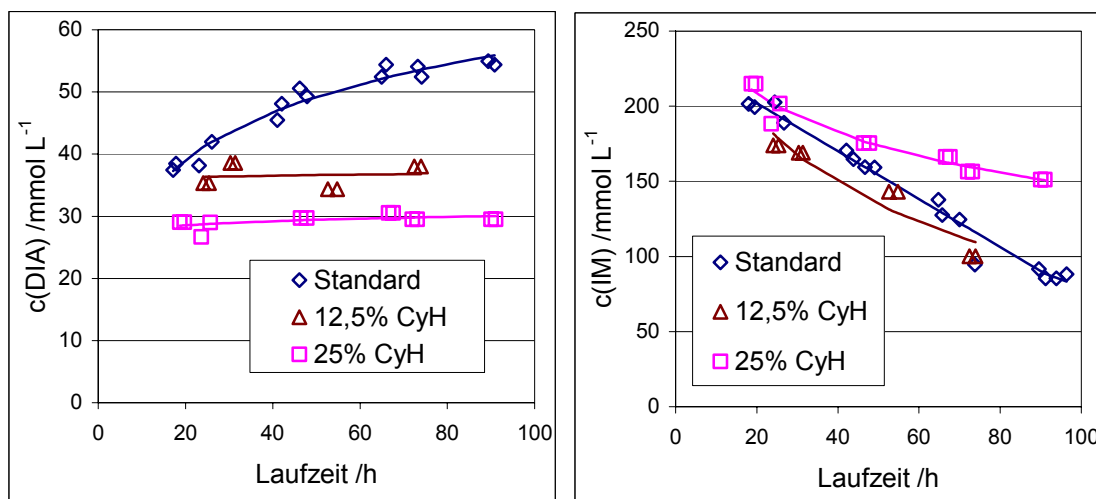


Abb. 5-48: Konzentrationsverläufe von DIA und IM für das Lösungsmittel-Gemisch Wasser / Methanol / Cyclohexan.

Wie in Abb. 5-49 zu sehen ist, begünstigt dies jedoch vor allem wieder die Direkthydrierung von IMU zu IM. Bei einem Einsatz von Cyclohexan als In situ-Regenerationsmittel sind somit noch geeignete Reaktions-Bedingungen zu finden, mit denen sich die Raum-Zeit-Ausbeute an aminierten Produkten erhöhen lässt. Eine Möglichkeit wäre eine höhere DA-Konzentration in der Eduktlösung.

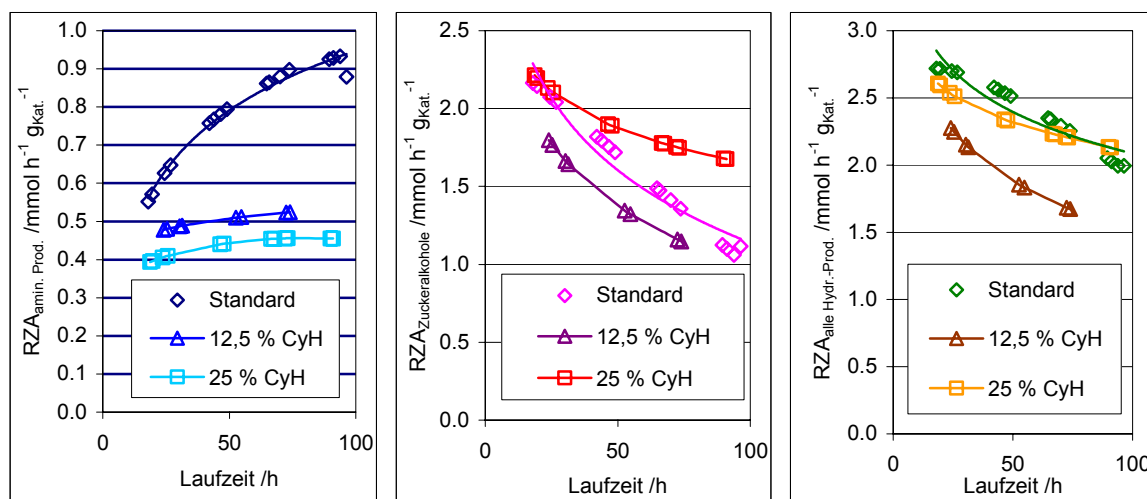


Abb. 5-49: Verlauf verschiedener Raum-Zeit-Ausbeuten ( $\Sigma$  aller aminierten Produkte,  $\Sigma$  aller Zuckeralkohole,  $\Sigma$  aller Hydrierprodukte) jeweils in  $\text{mmol h}^{-1} \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}$  für das Lösungsmittelsystem Wasser / Methanol / Cyclohexan.

#### (4) Das Lösungsmittelsystem Wasser / 2-Propanol / Tetrahydrofuran

Beim Einsatz von Tetrahydrofuran als In situ-Regenerationsmittel ist wie unter Standard-Bedingungen die flüssige Phase homogen. Es werden daher im Gegensatz zu den Ansätzen mit Cyclohexan in etwa die gleichen DIA- und IM-Konzentrationen erreicht wie unter Standard-Bedingungen (Abb. 5-50).

Am IM-Konzentrationsverlauf wie auch an der Entwicklung der Raum-Zeit-Ausbeuten in Abb. 5-51 ist jedoch zu erkennen, dass die Verwendung von THF die Desaktivierung des Katalysators nicht signifikant reduzieren kann. Ein THF-Gehalt von 37,5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) wirkt sich im Untersuchungszeitraum sogar negativ auf die Katalysator-Performance aus. Der Grund dafür ist bis jetzt noch unklar.

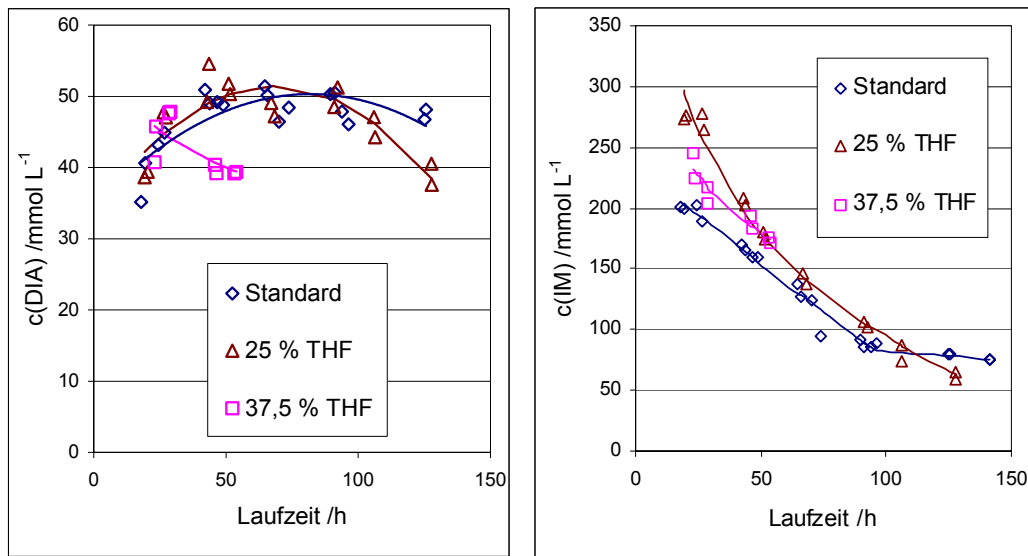


Abb. 5-50: Konzentrationsverläufe von DIA und IM für das Lösungsmittelsystem Wasser / 2-Propanol / Tetrahydrofuran.

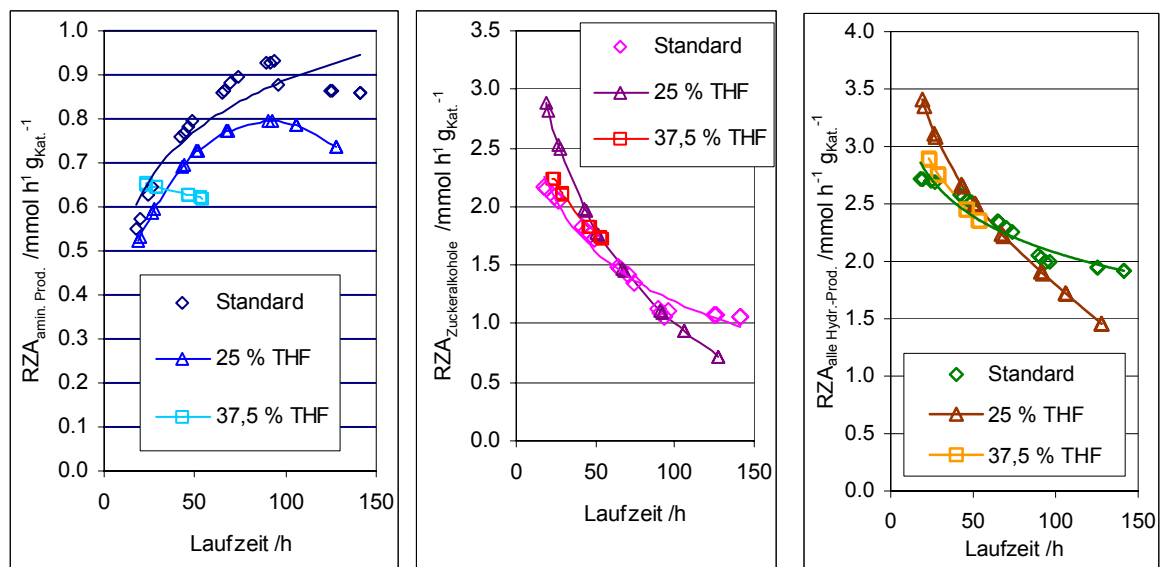


Abb. 5-51: Verlauf verschiedener Raum-Zeit-Ausbeuten ( $\Sigma$  aller aminierten Produkte,  $\Sigma$  aller Zuckeralkohole,  $\Sigma$  aller Hydrierprodukte) jeweils in  $\text{mmol h}^{-1} \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}$  für das Lösungsmittelsystem Wasser / 2-Propanol / Tetrahydrofuran.

### 5.2.4 Versuche mit Raney-Nickel

Da die in situ-Spülversuche zum Teil erfolgversprechend verliefen, stellt sich die Frage, ob dieses Verfahren bei einem Hydrierkatalysator mit polarer Oberfläche noch bessere Ergebnisse erzielt. Da die bislang getesteten Pd-Suspensionskatalysatoren mit polaren Trägern nicht über ausreichend chemische, bzw. mechanische Stabilität verfügen (siehe Abschnitt 5.2.1.2), sollte für einen solchen Versuch noch einmal der bereits im Vorgängerprojekt getestete Mo-dotierte Raney-Nickel-Katalysator Verwendung finden.

Der Mo-dotierte Ra-Ni-Katalysator wurde einerseits unter Standard-Bedingungen getestet, wobei aufgrund des zu erwartenden Aktivitätsverlusts durch die lange Lagerungszeit des Katalysators die doppelte Menge (40,0 g, feucht) eingewogen wurde wie im Vorgängerprojekt. Darüber hinaus erfolgte ein Ansatz analog dem im vorangegangenen Abschnitt geschilderten mit 12,5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Cyclohexan – ebenfalls mit 40,0 g Mo-dotiertem Ra-Ni-Katalysator. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt und werden jeweils mit den Ergebnissen des Standard-Pd/C-Katalysators sowie mit den „alten“ Ergebnissen des Mo-dotierten Ra-Ni-Katalysators verglichen.

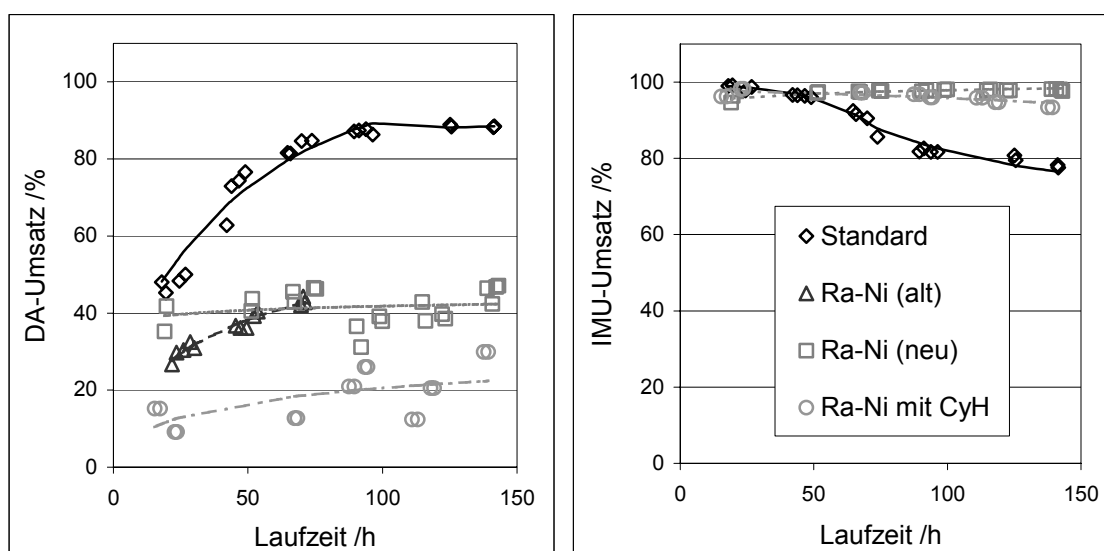


Abb. 5-52: DA- und IMU-Umsätze bei verschiedenen Ansätzen mit einem Mo-dotierten Ra-Ni-Katalysator im Vergleich zum Verlauf mit dem Standard-Pd/C-Katalysator.

In Abb. 5-52 ist deutlich zu sehen, dass bei Verwendung von Ra-Ni der DA-Umsatz im Vergleich zum Standard stark zurückgeht. Dieses Verhalten verstärkt sich noch beim Übergang zum Lösungsmittelsystem Wasser / 2-Propanol / Cyclohexan. Gleichzeitig ist der Rückgang des IMU-Umsatzes deutlich weniger ausgeprägt.

Bei Betrachtung der DIA- und IM-Bildungsgeschwindigkeiten in Abb. 5-53 zeigt sich der Grund für dieses Verhalten. Der Ra-Ni-Katalysator weist eine deutlich höhere Selektivität bezüglich der Direkthydrierung auf. So werden mit dem Standard-Pd/C-Katalysator nach 100 h ca. 1,5 mal so viel DIA wie IM gebildet ( $23 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  DIA,  $16 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  IM). Mit dem Ra-Ni-Katalysator beträgt dieses Verhältnis nach 100 h Laufzeit hingegen ca. 0,25 ( $13 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  DIA,  $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  IM). Es wird also rund viermal mehr IM als DIA gebildet.

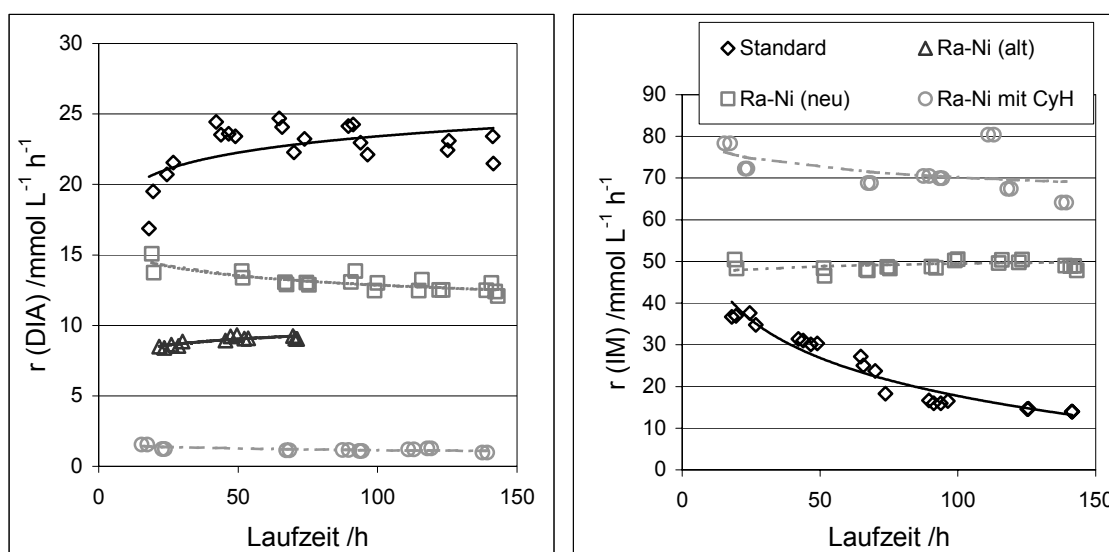


Abb. 5-53: DIA- und IM-Bildungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Ansätzen mit einem Modotierten Ra-Ni-Katalysator im Vergleich zum Verlauf mit dem Standard-Pd/C-Katalysator.

Gleichzeitig ist zu bemerken, dass die Hydrieraktivität bezüglich IM bei Verwendung von Ra-Ni im Gegensatz zum Pd/C-Katalysator innerhalb des Untersuchungszeitraums kaum zurückgeht.

Bei Anwesenheit von 12,5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Cyclohexan verstärkt sich dieses Verhalten nochmals. Durch die bereits in Abschnitt 5.2.3.2(2) angesprochene ungünstige Verteilung von DA in den beiden flüssigen Phasen geht die Bildung von Osylaminen und damit auch die DIA-Bildung zurück.

Abschließend wird in Abb. 5-54 die Gesamt-Hydrieraktivität (reduktive Aminierung und Direkthydrierung) betrachtet. Bei verdoppelter Katalysatoreinwaage besitzt der Ra-Ni-Katalysator eine etwas höhere Gesamt-Hydrieraktivität als der Standard-Pd/C-Katalysator und zeigt auch im Gegensatz zu diesem innerhalb des Untersuchungszeitraums noch keinen Aktivitätsverlust. Der Zusatz von 12 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Cyclohexan hat tendenziell einen negativen Einfluss auf die Gesamt-Hydrieraktivität.

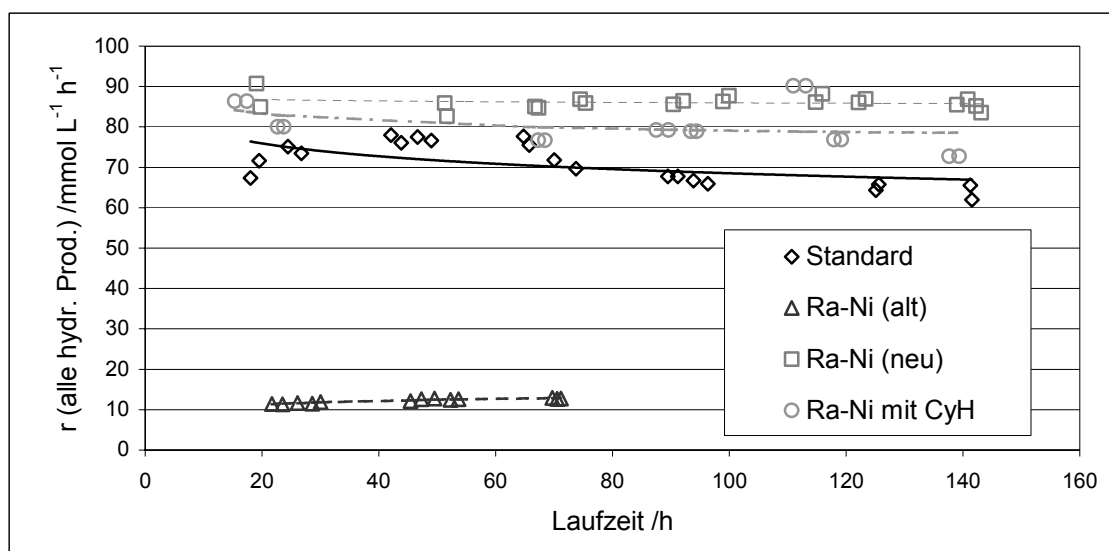


Abb. 5-54: Summe der Bildungsgeschwindigkeiten aller hydrierter Produkte bei verschiedenen Ansätzen mit einem Mo-dotierten Ra-Ni-Katalysator im Vergleich zum Verlauf mit dem Standard-Pd/C-Katalysator.

### 5.2.5 Langzeit-Versuch mit erhöhter Katalysator-Einwaage

Durch die vorangegangenen Versuche wird deutlich, dass sich beim Mo-dotierten Ra-Ni-Katalysator die Desaktivierung auch durch Optimierung der Katalysator-Einwaage vermeiden lässt. Es ist nun zu klären, ob dies auch für den Standard-Pd/C-Katalysator gilt, der über eine wesentlich höhere Selektivität bezüglich der reduktiven Aminierung verfügt.

Die Optimierung der Katalysatoreinwaage erfolgte zwar bereits im Rahmen des Vorgängerprojekts, dort betrug der Untersuchungszeitraum aber nur 70 h, es erfolgte keine Analyse der Zucker und Zuckeralkohole und es wurde ausschließlich auf eine möglichst hohe Ausbeute an aminierten Produkten hin optimiert. Aus Zeitgründen war eine eingehende Wiederholung der Optimierungsmessungen zur Katalysatoreinwaage nicht möglich. Es wurde daher nur eine Langzeit-Messung über 45 Tage (ca. 1000 h) mit verdoppelter Katalysatoreinwaage (10,0 g statt 5,0 g Standard-Pd/C) bei ansonsten unveränderten Standard-Parametern durchgeführt. Dieser Zeitrahmen erlaubt zudem erstmals eine zuverlässigere Abschätzung der Katalysator-Stabilität über einen Zeitraum von mehreren Monaten.

Durch die Verdopplung der Katalysatormenge verdoppelt sich natürlich auch die Adsorptions-Kapazität für Braunprodukte. Aus diesem Grund ist bereist mit einer ungefähren Verdopplung der Katalysator-Lebensdauer im Vergleich zum Standard-Ansatz zu rechnen. Um festzustellen, ob es zu einer Erhöhung der Langzeit-Stabilität über diesen Adsorptions-Effekt hinaus kommt, werden die entsprechenden Parameter-Verläufe des Langzeit-Versuchs zusätzlich auf einer um 50 % reduzierten Zeitskala aufgetragen. Bei diesen fiktiven Verläufen ist der oben angesprochene Adsorptions-Effekt näherungsweise „herausgekürzt“. Weiterhin sind Reaktionsgeschwindigkeiten und Raum-Zeit-Ausbeuten auf die eingesetzte Katalysatormenge bezogen.



Beim Einsatz von 10,0 g Pd/C-Katalysator wurde im Gegensatz zur Standard-Einwaage von 5,0 g über die gesamte Laufzeit des Versuchs eine farblose Reaktionslösung erhalten. Dies lässt darauf schließen, dass Braunprodukte aufgrund der hohen Volumen-bezogenen Hydrieraktivität jetzt nur in sehr geringem Umfang gebildet werden.

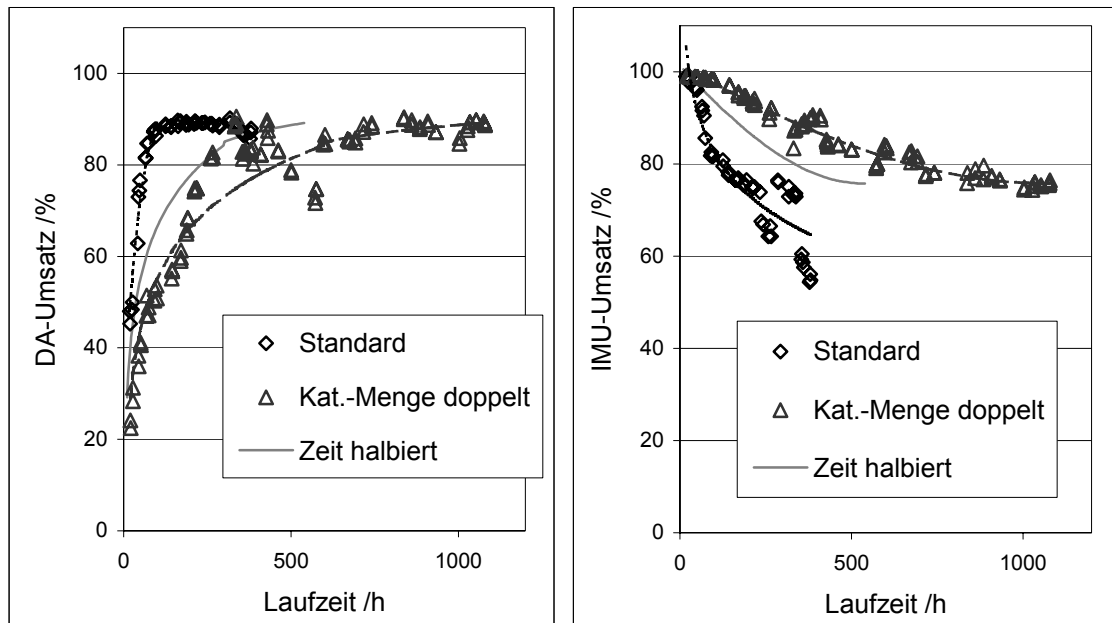


Abb. 5-55: DA- und IMU-Umsatz unter Standard-Bedingungen (75 °C, IMU/DA = 1,5) und mit doppelter Katalysatoreinwaage (10,0 g; 5 % Pd/C).

Wie in Abb. 5-55 zu sehen ist, wird auch bei verdoppelter Katalysatoreinwaage innerhalb von 1000 h bezüglich DA- und IMU-Umsatz kein stationärer Betriebszustand erreicht. Es ist zu beobachten, dass bei verdoppelter Katalysatoreinwaage das DA-Umsatz-Niveau des Standard-Ansatzes von ca. 90 % erst nach ca. 750 h erreicht wird (gegenüber ca. 75 h beim Standard-Ansatz). Gleichzeitig geht der IMU-Umsatz sehr viel langsamer zurück und beträgt nach 1000 h noch fast 80 % (gegenüber ca. 60 % nach 400 h beim Standard-Ansatz).

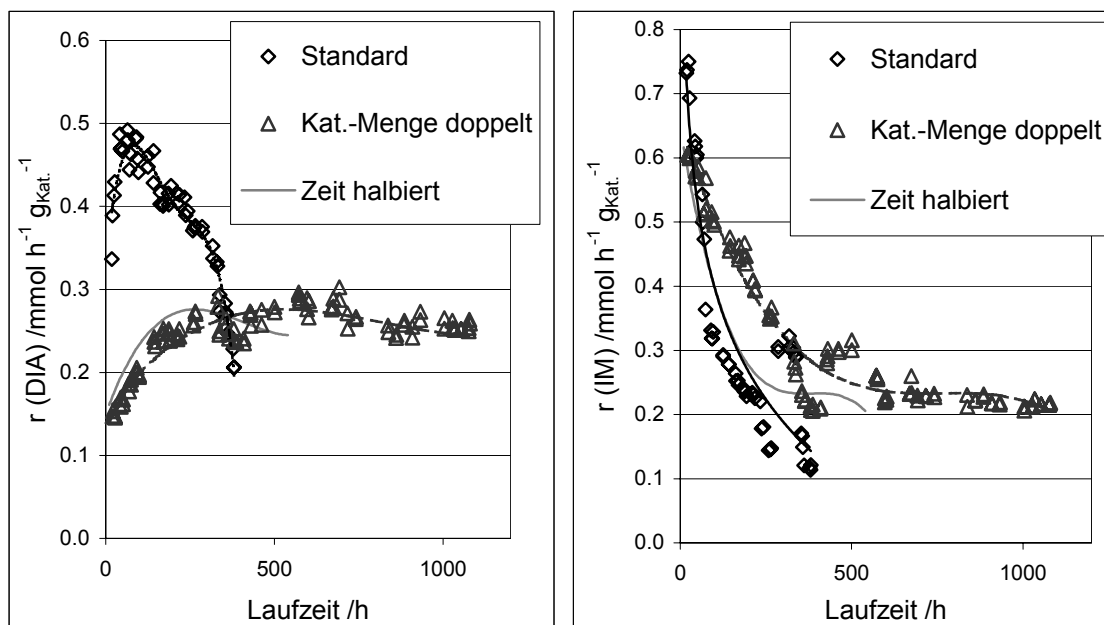


Abb. 5-56: DIA- und IM-Bildungsgeschwindigkeit unter Standard-Bedingungen (75 °C, IMU/DA = 1,5) und mit doppelter Katalysatoreinwaage (10,0 g; 5 % Pd/C).

Abb. 5-56 zeigt den Verlauf der Katalysatormassen-bezogenen DIA- und IM-Bildungsgeschwindigkeiten. In der Abbildung wird deutlich, dass die verdoppelte Katalysatoreinwaage in einem Betrachtungszeitraum von bis zu 400 h zunächst nachteilig erscheint. So liegt die DIA-Bildungsgeschwindigkeit nach 100 h mit ca.  $0,25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}$  nur bei ca. 50 % des Wertes unter Standard-Bedingungen ( $0,45 \text{ mmol L}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}$ ). Gleichzeitig ist aber auch zu erkennen, dass die Verdopplung der Katalysatoreinwaage langfristig vorteilhaft ist. Bei der DIA-Bildungsgeschwindigkeit kommt es nur noch in sehr geringem Umfang zu einer Desaktivierung. Dies gilt auch bei Betrachtung der halbierten Zeitskala.

Bei der Direkthydrierung IMU/IMO  $\rightarrow$  IM kommt es zwar wie auch beim Standard-Ansatz zu einer relativ drastischen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit von ca. 66 % innerhalb von 500 h, danach ist allerdings im Gegensatz zum Standard-Verlauf praktisch kein weiterer Rückgang der Aktivität zu beobachten. Auch hier belegt die hypothetische Kurve bei halbiertem Zeitskala den positiven Effekt der erhöhten Katalysatoreinwaage über eine reine Verdopplung der Adsorptionskapazität hinaus.

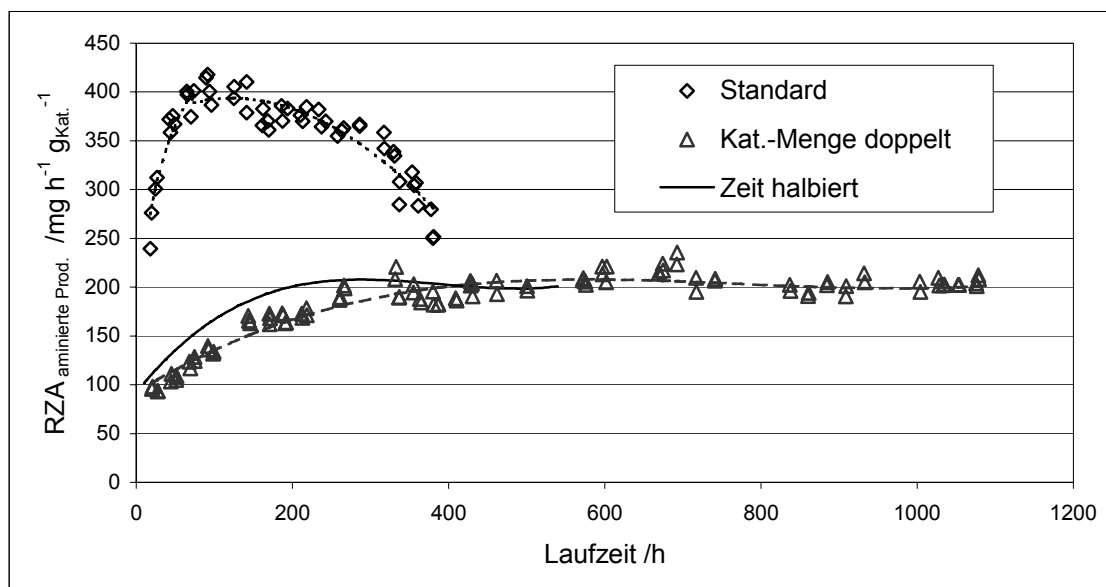


Abb. 5-57: Raum-Zeit-Ausbeute an aminierten Produkten unter Standard-Bedingungen (75 °C, IMU/DA = 1,5) und mit doppelter Katalysatoreinwaage (10,0 g; 5 % Pd/C).

Aus den in Abb. 5-57 dargestellten Verläufen der Raum-Zeit-Ausbeuten an aminierten Produkten wird nochmals deutlich, dass durch die Erhöhung der Katalysatoreinwaage die Katalysatoraktivität erstmals längerfristig auf einem wirtschaftlich interessanten Niveau zu halten ist. Mit der Standard-Menge von 5,0 g sind zwar bis zu einer Laufzeit von 400 h höhere Katalysator-spezifische Raum-Zeit-Ausbeuten zu erreichen, gleichzeitig ist jedoch zu erkennen, dass dann die absolute Aktivität nicht ausreicht, um langfristig eine Desaktivierung zu vermeiden.

Extrapoliert man den Verlauf der Standard-Werte und berücksichtigt die starke Verfärbung der Reaktionslösung, so ist ein schnelles Absinken der Aktivität gegen Werte nahe Null absehbar. Bei einer Einwaage von 10,0 g wird ab ca. 500 h Laufzeit ein stabiles Aktivitätsniveau von ca. 200  $\text{mg h}^{-1} \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}$  an aminierten Produkten erreicht. Weiterhin ist die Zusammensetzung der Produktmischung ab diesem Zeitpunkt weitgehend konstant, was mit Blick auf die technische Realisierung von großer Bedeutung ist.

### 5.3 Mathematische Modellierung der reduktiven Aminierung

Zur Auslegung eines technischen Reaktors, gleichgültig ob für kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Betrieb, ist in der Massenbilanz ein Term für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen (siehe auch Abschnitt 3.2.3). Die Kenntnis der expliziten Form der Reaktionsgeschwindigkeit ist daher eine Grundvoraussetzung für die mathematische Beschreibung eines Reaktors. Für die Verfahrensentwicklung ist die vollständige Aufklärung des Reaktionsmechanismus in allen Details nicht unbedingt notwendig. Viele Verfahren wurden zur technischen Reife entwickelt ohne dass der Reaktionsmechanismus bekannt war, vor allem weil die mikrokinetischen Vorgänge oftmals sehr komplex sind. Für eine Verfahrensentwicklung genügt in der Regel eine formalkinetische Beschreibung der experimentellen kinetischen Daten.

#### 5.3.1 Vorgehen bei der mathematischen Modellierung

Im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit wurden bereits die wichtigsten Reaktionen zu einem vereinfachten Schema zusammengefasst und die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten durch numerische Lösung des daraus abgeleiteten Gleichungssystems ermittelt. Unter Berücksichtigung der nun analytisch bestimmbaren Zucker- und Zuckeralkoholkonzentrationen liefert dieses alte Modell jedoch keine befriedigenden Ergebnisse. Es wurde daher ein neues vereinfachtes Reaktionsschema aufgestellt (Abb. 5-58). Dabei wurde auch Wert darauf gelegt, dass einzelne Teilschritte möglichst diskret zu untersuchen sein sollten, was die Zuverlässigkeit der mathematischen Modellierung durch einen direkten Vergleich mit gemessenen Werten erhöht.

Bei der Umwandlung einer komplexen chemisch-physikalischen Fragestellung mit vielen Freiheitsgraden -wie im vorliegenden Fall einer Massenbilanz unter Einbeziehung eines Reaktionsterms- in ein nicht mehr geschlossen lösbares Differenzen- oder Differentialgleichungssystem ist bei der numerischen Lösung nie auszuschließen, dass es mehrere mathematisch richtige Lösungen gibt.

Dabei können die von einem Lösungsprogramm ausgegeben Ergebnisse zwar mathematisch richtig sein, bei der Rückübertragung in die chemische Fragestellung jedoch zu nicht sinnvollen Resultaten führen. Um das zu verhindern, ist es nötig, die Freiheitsgrade möglichst einzuschränken, bzw. sich im vorliegenden Fall durch geeignete Messungen ein Bild von der zu erwartenden Größenordnung einzelner  $k$ -Werte zu machen. Zur Absicherung der durch die mathematische Modellierung erhaltenen  $k$ -Werte wurde auf Messergebnisse aus vorangegangenen Arbeiten und auf Voruntersuchungen im Batch-Reaktor zurückgegriffen.

#### 5.3.1.1 Vereinfachtes Reaktionsschema

Für ein derart komplexes Reaktionssystem, wie das in dieser Arbeit vorgestellte, ist es nahezu unmöglich, sämtliche ablaufende Reaktionen in ein mathematisches Modell einzubeziehen. Zu viele Substanzen können analytisch nicht erfasst werden oder sind nicht eindeutig zu identifizieren, zumal durch die Nebenreaktionen, insbesondere die Maillard-Reaktion, Substanzen entstehen, deren Bildungswege nicht bekannt sind. Bereits in vorangegangenen Arbeiten wurde daher aus dem Gesamtreaktionsschema in Abb. 2-22 ein vereinfachtes Reaktionsschema abgeleitet. Dieses sollte die wichtigsten an der Reaktion beteiligten Substanzen erfassen und die wichtigsten Reaktionswege mathematisch modellierbar machen. Das Modell wurde verändert, um die im Rahmen dieser Arbeit erstmals analytisch erfassbaren Zucker und Zuckeralkohole besser zu integrieren.

Im vereinfachten Reaktionsschema in Abb. 5-58 werden neben den Edukten IMU und DA das Zwischenprodukt der Lobry de Bryn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung IMO, das aminierte Zielprodukt DIA und das wichtigste nichtaminierte Nebenprodukt IM erfasst. Die Folgeprodukte der Zuckerfragmentierung GGLA, GLU und GLA, deren aminierte Folgeprodukte DGPA, DGA und DGly sowie deren nichtaminierte Hydrierprodukte GGLC, SOB und GLC wurden jeweils unter den Bezeichnungen „Zucker-Fragmente“, „aminierte Fragmente“ und „hydrierte Fragmente“ summiert.

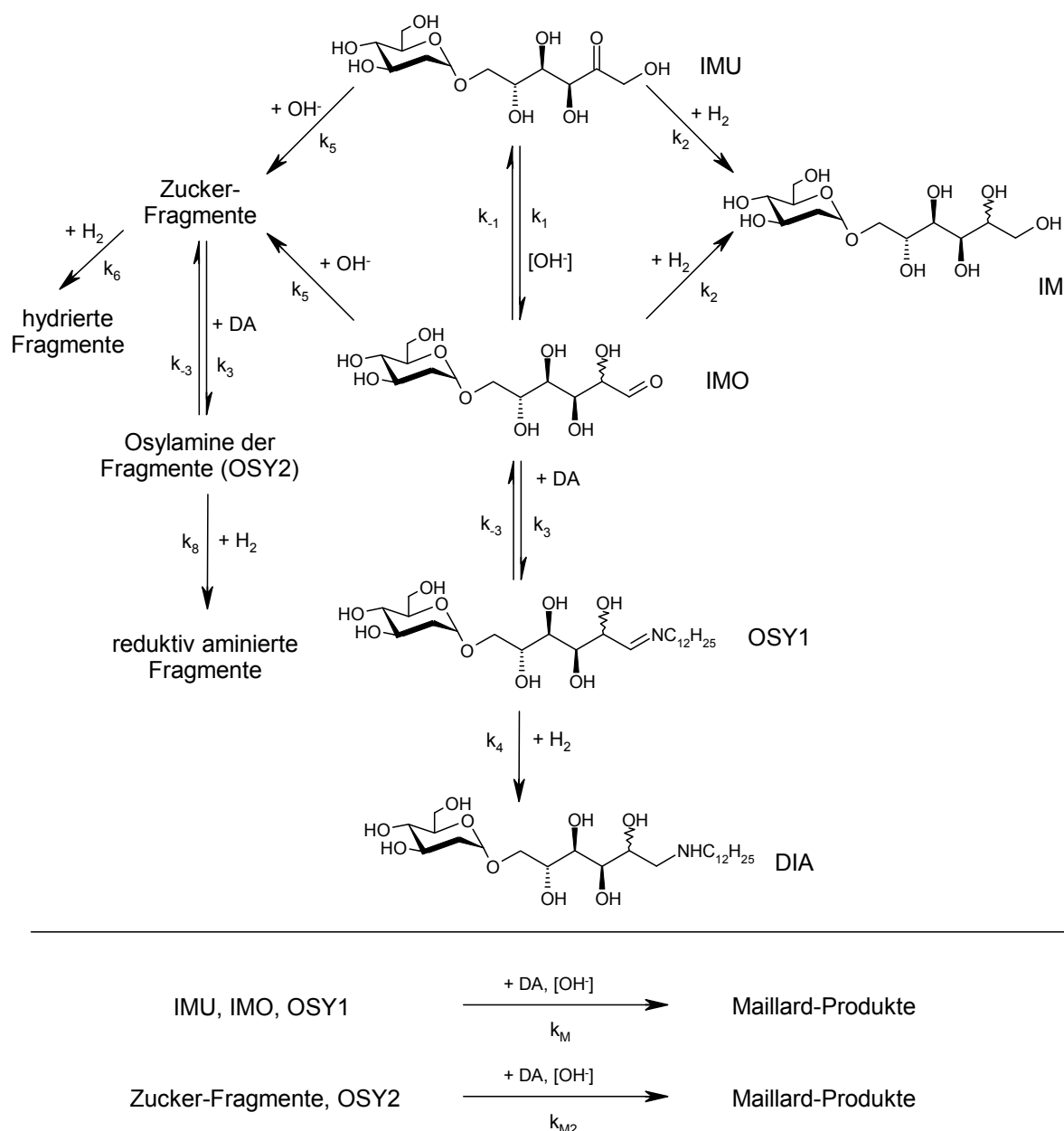


Abb. 5-58: Vereinfachtes Reaktionsschema der reduktiven Aminierung für die mathematische Modellierung der Reaktion.

Eine Einzelerfassung für die Fragmente hat sich als nicht sinnvoll herausgestellt. Einerseits sind deren Bildungs- und Weiterreaktionsmechanismen unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung nicht ausreichend bekannt, und andererseits ist ihre analytische Erfassung z. T. mit großen Unsicherheiten behaftet. Zusätzlich werden auch die Maillard-Produkte zusammenfassend mit einbezogen, obwohl hier keine quantitative Analyse erfolgt.

Das Modell beinhaltet weiterhin folgende Annahmen und Vereinfachungen:

- Die Bildung von Isomalt kann ausgehend von den im Gleichgewicht vorliegenden Substanzen IMU und IMO erfolgen. Es wird angenommen, dass die Geschwindigkeitskonstante für beide Hydrierungen gleich ist.
- Die Bildung des Isomaltulosylamins-1 (OSY1) aus IMO und DA ist eine Gleichgewichtsreaktion, wobei das Gleichgewicht unter den Reaktionsbedingungen auf der Seite des Osylamins liegt. IMU bildet lt. Modell mit DA kein Isomaltulosylamin-2. In diesem Punkt widerspricht das Modell deutlich den bisherigen Beobachtungen. Der Versuch, diese Gleichgewichtsreaktion als „Sackgasse“, bzw. „Zwischenspeicher“ für IMU in das mathematische Modell zu integrieren war bislang nicht erfolgreich. Das Lösungsprogramm fand in diesem Fall entweder keine oder physikalisch unsinnige Lösungen.
- Die Bildung von Zucker-Fragmenten erfolgt nur ausgehend von IMU und IMO. Auch hier wird die mögliche Fragmentierung ausgehend von den Isomaltulosylaminen bewusst ausgeklammert, um das mathematische Modell nicht zu kompliziert zu machen. Die Fragmentierung der Osylamine mit anschließender Hydrierung führt ohnehin weitgehend zu den gleichen Produkten wie die Fragmentierung der Zucker mit anschließender Osylaminbildung und Hydrierung.
- Hin- und Rückreaktionsgeschwindigkeit bei der Osylamin-Bildung sind für IMO wie für die Zucker-Fragmente identisch (Konstanten  $k_3$  und  $k_{-3}$ )
- Die Maillard-Reaktion kann ausgehend von allen im Reaktionsgemisch vorliegenden Zuckern und Osylaminen erfolgen. Grob vereinfachend wurde hier stets eine Reaktion Zucker/Osylamin + DA  $\rightarrow$  Maillard-Produkt mit einer definiert, die stellvertretend für alle möglichen Maillard-Reaktionen steht. Analog zu den anderen betrachteten Reaktionen (Hydrierung, Osylaminbildung) kann auch die Braunproduktbildung bei den Zucker-Fragmenten mit einer anderen Geschwindigkeit ablaufen als bei nicht fragmentierten Zuckern. Daher wurden zwei verschiedene Geschwindigkeitskonstanten  $k_M$  und  $k_{M2}$  definiert.

- Die angegebenen Geschwindigkeiten für die Hydrierschritte gelten nur für den verwendeten 5 % Pd/C-Katalysator (Typ K-0239) der Fa. Heraeus/Chempur bei den verwendeten Einwaagen. Sie können nicht ohne weiteres auf andere Katalysatortypen oder –einwaagen übertragen werden. Der Grund für diese Annahme ist die Unsicherheit, ob bei der verwendeten Einwaage die Geschwindigkeit der Hydrierschritte noch von der Katalysatormenge abhängt oder von homogen ablaufenden Reaktionen (s. Abschnitt 3.2.3).
- Die „durchhydrierten“ Produkte (DIA, DGPA, DGA, Isomalt, hydrierte Fragmente) stellen stabile Endprodukte dar, die unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung nicht weiter reagieren. Auch kann die Dehydrierung als Rückreaktion vernachlässigt werden. Das beobachtete Umsatz-Selektivitäts-Verhalten bestätigt diese Annahmen.
- Die Hydrierschritte sind 0. Ordnung bezüglich Wasserstoff. Diese Annahme konnte bereits in vorangegangenen Arbeiten für den Druckbereich zwischen 70 und 150 bar bestätigt werden.
- Für die übrigen Reaktanten wird eine Reaktionsordnung von eins angenommen. Angesichts der geringen untersuchten Variationsbreite an Konzentrationen konnten die genauen Reaktionsordnungen bislang nicht bestimmt werden. Vor einer Übertragung der mit diesem Modell ermittelten Daten auf andere Eduktkonzentrationen sollten darum zuvor weitere Untersuchungen diesbezüglich erfolgen.
- Die reduktive Aminierung von Isomaltulose zu DIA-2, ohne vorherige Isomerisierung zu Isomaltose, verläuft vernachlässigbar langsam, so dass diese Reaktion im vereinfachten Reaktionsschema nicht berücksichtigt wird.

Zum letzten Punkt ist jedoch anzumerken, dass es bei einer parallel durchgeführten Forschungsarbeit zum Thema der reduktiven Aminierung von Isomaltulose Hinweise auf die signifikante Bildung von DIA-2 gibt. Es ist jedoch nicht gesichert, ob sich dabei DIA-2 durch Hydrierung des Isomaltulosylamins gebildet hat (Hydrierung der C=N-Doppelbindung an der „2“-Position des Zuckers),



oder ob sich das Isomaltulosylamin in eine 2-Amino-Isomaltose umlagert, welche dann wiederum zum DIA-2 hydriert wird (Hydrierung der C=O-Doppelbindung an der „1“-Position des Zuckers). In beiden Fällen ließe sich die wesentlich niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit entweder durch die sterische Hinderung oder durch den zusätzlich notwendigen Umlagerungsschritt erklären.

### 5.3.1.2 Mathematische Gleichungssysteme des Reaktionsschemas

Ausgehend von dem in Abb. 5-58 gezeigten vereinfachten Reaktionsschema lassen sich auf Basis der Gl. (3-9) und (3-10) in Abschnitt 3.2.3 die Massenbilanzgleichungen für den Fall des stationär betriebenen idealen kontinuierlichen Rührkessels und des idealen diskontinuierlichen Rührkessels aufstellen.

#### (1) Idealer kontinuierlicher Rührkessel:

$$\frac{(c_{IMU,0} - c_{IMU})}{\langle \tau \rangle} = -k_1 \cdot c_{IMU} + k_{-1} \cdot c_{IMO} - k_2 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{IMU} - k_5 \cdot c_{IMU} - k_M \cdot c_{IMU} \cdot c_{DA} \quad (5.1)$$

$$\frac{(c_{IMO,0} - c_{IMO})}{\langle \tau \rangle} = k_1 \cdot c_{IMU} - k_{-1} \cdot c_{IMO} - k_2 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{IMO} - k_3 \cdot c_{IMO} \cdot c_{DA} + k_{-3} \cdot c_{OSY1} - k_5 \cdot c_{IMO} - k_M \cdot c_{IMO} \cdot c_{DA} \quad (5.2)$$

$$\frac{(c_{IM,0} - c_{IM})}{\langle \tau \rangle} = k_2 \cdot m_{Kat.} \cdot (c_{IMU} + c_{IMO}) \quad (5.3)$$

$$\frac{(c_{OSY1,0} - c_{OSY1})}{\langle \tau \rangle} = k_3 \cdot c_{IMO} \cdot c_{DA} - k_{-3} \cdot c_{OSY1} - k_4 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{OSY1} - k_M \cdot c_{OSY1} \cdot c_{DA} \quad (5.4)$$

$$\frac{(c_{DIA,0} - c_{DIA})}{\langle \tau \rangle} = k_4 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{OSY1} \quad (5.5)$$

$$\frac{(c_{Frag,0} - c_{Frag})}{\langle \tau \rangle} = k_5 \cdot (c_{IMU} + c_{IMO}) - k_6 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{Frag} - k_7 \cdot c_{Frag} \cdot c_{DA} + k_{-7} \cdot c_{OSY2} - k_{M2} \cdot c_{Frag} \cdot c_{DA} \quad (5.6)$$

$$\frac{(c_{HydFrag,0} - c_{HydFrag})}{\langle \tau \rangle} = k_6 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{Frag} \quad (5.7)$$

$$\frac{(c_{OSY2,0} - c_{OSY2})}{\langle \tau \rangle} = k_7 \cdot c_{Frag} \cdot c_{DA} - k_{-7} \cdot c_{OSY2} - k_8 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{OSY2} - k_{M2} \cdot c_{OSY2} \cdot c_{DA} \quad (5.8)$$

$$\frac{(c_{AmFrag,0} - c_{AmFrag})}{\langle \tau \rangle} = k_8 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{OSY2} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{(c_{DA,0} - c_{DA})}{\langle \tau \rangle} &= k_{-3} \cdot c_{OSY1} + k_{-7} \cdot c_{OSY2} - k_3 \cdot c_{IMO} \cdot c_{DA} - k_7 \cdot c_{Frag} \cdot c_{DA} \\ &- k_M \cdot c_{DA} \cdot (c_{IMU} + c_{IMO} + c_{OSY1}) - k_{M2} \cdot c_{DA} \cdot (c_{Frag} + c_{OSY2}) \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$\frac{(c_{Maillard,0} - c_{Maillard})}{\langle \tau \rangle} = k_M \cdot c_{DA} \cdot (c_{IMU} + c_{IMO} + c_{OSY1}) + k_{M2} \cdot c_{DA} \cdot (c_{Frag} + c_{OSY2}) \quad (5.11)$$

## (2) Idealer diskontinuierlicher Rührkessel:

$$\frac{dc_{IMU}(t)}{dt} = -k_1 \cdot c_{IMU}(t) + k_{-1} \cdot c_{IMO}(t) - k_2 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{IMU}(t) - k_5 \cdot c_{IMU}(t) - k_M \cdot c_{IMU}(t) \cdot c_{DA}(t) \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{IMO}(t)}{dt} &= k_1 \cdot c_{IMU}(t) - k_{-1} \cdot c_{IMO}(t) - k_2 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{IMO}(t) - k_3 \cdot c_{IMO}(t) \cdot c_{DA}(t) + k_{-3} \cdot c_{OSY1}(t) \\ &- k_5 \cdot c_{IMO}(t) - k_M \cdot c_{IMO}(t) \cdot c_{DA}(t) \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$\frac{dc_{IM}(t)}{dt} = k_2 \cdot m_{Kat.} \cdot (c_{IMU}(t) + c_{IMO}(t)) \quad (5.14)$$

$$\frac{dc_{OSY1}(t)}{dt} = k_3 \cdot c_{IMO}(t) \cdot c_{DA}(t) - k_{-3} \cdot c_{OSY1}(t) - k_4 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{OSY1}(t) - k_M \cdot c_{OSY1}(t) \cdot c_{DA}(t) \quad (5.15)$$

$$\frac{dc_{DIA}(t)}{dt} = k_4 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{OSY1}(t) \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{Frag}(t)}{dt} = & k_5 \cdot (c_{IMU}(t) + c_{IMO}(t)) - k_6 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{Frag}(t) \\ & - k_7 \cdot c_{Frag}(t) \cdot c_{DA}(t) + k_{-7} \cdot c_{OSY2}(t) - k_{M2} \cdot c_{OSY2}(t) \cdot c_{DA}(t) \end{aligned} \quad (5.17)$$

$$\frac{dc_{HydFrag}(t)}{dt} = k_6 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{Frag}(t) \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{OSY2}(t)}{dt} = & k_7 \cdot c_{Frag}(t) \cdot c_{DA}(t) - k_{-7} \cdot c_{OSY2}(t) - k_8 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{OSY2}(t) \\ & - k_{M2} \cdot c_{OSY2}(t) \cdot c_{DA}(t) \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$\frac{dc_{AmFrag}(t)}{dt} = k_8 \cdot m_{Kat.} \cdot c_{OSY2}(t) \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{DA}(t)}{dt} = & k_{-3} \cdot c_{OSY1}(t) + k_{-7} \cdot c_{OSY2}(t) - k_3 \cdot c_{IMO}(t) \cdot c_{DA}(t) - k_7 \cdot c_{Frag}(t) \cdot c_{DA}(t) \\ & - k_M \cdot c_{DA}(t) \cdot (c_{IMU}(t) + c_{IMO}(t) + c_{OSY1}(t)) - k_{M2} \cdot c_{DA}(t) \cdot (c_{Frag}(t) + c_{OSY2}(t)) \end{aligned} \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{Maillard}(t)}{dt} = & k_M \cdot c_{DA}(t) \cdot (c_{IMU}(t) + c_{IMO}(t) + c_{OSY1}(t)) \\ & k_{M2} \cdot c_{DA}(t) \cdot (c_{Frag}(t) + c_{OSY2}(t)) \end{aligned} \quad (5.22)$$

### 5.3.1.3 Voruntersuchungen im Batch-Reaktor

Ursprünglich war vorgesehen, einzelne Reaktionsschritte wie z. B. die Fragmentierung der Zucker, die Bildung von Maillard-Produkten und die Hydrierung von Zuckern als Einzelreaktionen durchzuführen um die k-Werte dieser Reaktionen unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung direkt zu bestimmen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die bei der gezielten Fragmentierung und Braunproduktbildung entstehenden Nebenprodukte die Analyse der Reaktionsmischung praktisch unmöglich machen.

Die gezielte Hydrierung von Isomaltulose zu Isomalt ließ unter Neutralbedingungen im Batch-Reaktor bei 50 °C und 75 °C problemlos durchführen. Man erhielt weitgehend farblose Reaktionslösungen und erzielte bei einem Isomaltuloseumsatz von 100 % eine Isomaltausbeute von 100 %. Bei 90 °C wurden innerhalb der ersten 3,5 h in größerem Umfang Braunprodukte gebildet, was sich vor allem in der Gelbfärbung der Reaktionslösung bemerkbar machte. Die Bildung von Isomalt erfolgte trotz der höheren Temperatur langsamer als bei 75 °C. Isomaltulose wurde nur zu 80 % umgesetzt und die Isomaltausbeute betrug ca. 72 %. Es wurden kaum analysierbare Zuckerfragmente gebildet, so dass die nicht zu IM hydrierte Isomaltulose weitgehend zu Braunprodukten abreagierte.

Bei Versuchsreihen zur Hydrierung von Isomaltulose unter den gleichen pH-Bedingungen wie bei der reduktiven Aminierung mit n-Dodecylamin wurde der pH-Wert von 11 einerseits durch Zugabe von tri-n-Butylamin (TBA, Isomer von n-Dodecylamin, zeigt ähnliche Polarität, kann aber als tertiäres Amin kein Osylamin bilden und zum Aminosucker weiterreagieren), sowie andererseits durch Zugabe von Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung und einigen Tropfen konzentrierter Natronlauge eingestellt.

Bei 50 °C wurden praktisch die gleichen Ergebnisse wie unter Neutralbedingungen erzielt: Die Hydrierung der Isomaltulose zu Isomalt erfolgte quantitativ und mit der gleichen Geschwindigkeit; es wurden praktisch keine Nebenprodukte gefunden. Bei 75 °C nahm der IMU-Umsatz auf ca. 90 % ab.

Die IM-Ausbeute betrug ca. 80 %, da ein Teil der umgesetzten Isomaltulose in Zuckerfragmente (Glucose, Fructose, Sorbitol und Glycerin) abreagierte. Gleichzeitig nahm die effektive Bildungsgeschwindigkeit sowohl gegenüber pH 11 und 50 °C als auch gegenüber pH 7 und 75 °C deutlich ab. Die Lösungen waren schwach gelb gefärbt, was auf Braunproduktbildung schließen lässt. Bei 90 °C stieg sowohl der Anteil der Zuckerfragmente als auch der Umfang der Braunproduktbildung an, erkennbar an einer dunkel-orange gefärbten Lösung und einer IM-Ausbeute von nur ca. 60 %. Die Geschwindigkeit der IM-Bildung nahm wieder etwas zu.

Eine Auftragung von  $\ln(k)$  gegen  $1/T$  gemäß der Arrhenius-Gleichung ergab für keine Versuchsreihe eine Gerade, so dass sich die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor auf diesem Weg nicht bestimmen ließen. Ein möglicher Grund hierfür ist eine Änderung im Reaktionsmechanismus der Maillard-Reaktion(en) zwischen 75 °C und 90 °C, die zu einem starken Anstieg der Maillardprodukt-Bildungsgeschwindigkeit führt.

Auch wenn die Messwerte zur Bestimmung der Aktivierungsparameter nicht ausreichen, so lassen sich aufgrund der gewählten Reaktionsbedingungen folgende qualitativen und quantitativen Aussagen treffen:

- Bei der Hydrierung von IMU zu IM hat ein Anstieg des pH-Wertes von 7 auf 11 bei 50 °C praktisch keinen Einfluss auf die IM-Bildungsgeschwindigkeit und das Produktspektrum.
- Unter Neutralbedingungen läuft die Reaktion bei 75 °C erwartungsgemäß schneller ab als bei 50 °C. Bei pH 11 nimmt die effektive Bildungsgeschwindigkeit von IM ab und es werden in geringem Umfang Zuckerfragmente gebildet; dies ist unabhängig davon ob die Lösung durch TBA oder durch  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Lösung auf pH 11 gebracht wird.
- Bei 90 °C kommt es unabhängig vom pH-Wert zur vermehrten Bildung von Braunprodukten und bei pH 11 auch zur Bildung von Zuckerfragmenten.

Tab. 5-9: Aus den Konzentrations-Zeit-Verläufen im Batch-Reaktor bestimmte effektive Geschwindigkeitskonstanten  $k_{IM, eff}$  für die Hydrierung von Isomaltulose zu Isomaltose.

$k_{IM, eff} / \text{L h}^{-1} \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}$			
T / °C ↓	pH →	7	11
50		0,65	0,65
75		1,75	0,35

Die in Tab. 5-9 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{IM, eff}$  wurden aus der Steigung des IMU-Konzentrationsverlaufs innerhalb der ersten drei Stunden der Reaktion im Batch-Reaktor ermittelt.

Dabei gelten die vereinfachenden Annahmen, dass die Hydrierung 1. Ordnung bezüglich Isomaltulose abläuft und unter den vorliegenden Bedingungen nicht diffusionskontrolliert ist. Bereits in vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Reaktion bei  $p(\text{H}_2) \geq 50 \text{ bar}$  0. Ordnung bezüglich Wasserstoff abläuft.

Bis zu einer Temperatur von  $75^\circ\text{C}$  werden auch bei pH 11 nur in geringem Umfang Braunprodukte gebildet, wenn ausreichend Katalysator vorhanden ist. Bei  $90^\circ\text{C}$  läuft die Braunproduktbildung so schnell ab, dass sie u. a. durch die Desaktivierung des Katalysators die beobachtete Kinetik der Hydrierung stark beeinflusst.

#### 5.3.1.4 Hydrierung von IMU in der kontinuierlichen Anlage

Die direkte Hydrierung des Eduktzuckers IMU zum Zuckeralkohol Isomalt lässt sich nahezu separiert von den übrigen Reaktionen unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung auch in der kontinuierlichen Hydrieranlage gut untersuchen. Dabei wurde die Hydrierung zunächst unter Neutralbedingungen durchgeführt; nach ca. 70 h Laufzeit wurde eine Lösung von  $124 \text{ mmol L}^{-1}$  TBA in 2-Propanol zudosiert, wodurch annähernd die pH-Bedingungen der reduktiven Aminierung mit DA eingestellt wurden. U (IMU) beträgt über den gesamten Versuchszeitraum praktisch 100 %.

Die Aktivität des Katalysators nimmt kontinuierlich ab, allerdings weit weniger als dies bei der reduktiven Aminierung der Fall ist. Abb. 5-59 zeigt den zeitlichen Verlauf von S (IM) und S (Fragmente). Wie an den Selektivitäten zu sehen ist, findet unter Neutralbedingungen praktisch keine Fragmentierung statt. Diese erfolgt in messbarem Umfang erst nach der Zugabe von TBA und dem damit verbundenen Anstieg des pH von 7 auf ca. 11. In Abb. 5-60 ist der zeitliche Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten  $r(\text{IMU/IMO})$  und  $r(\text{IM})$  dargestellt.

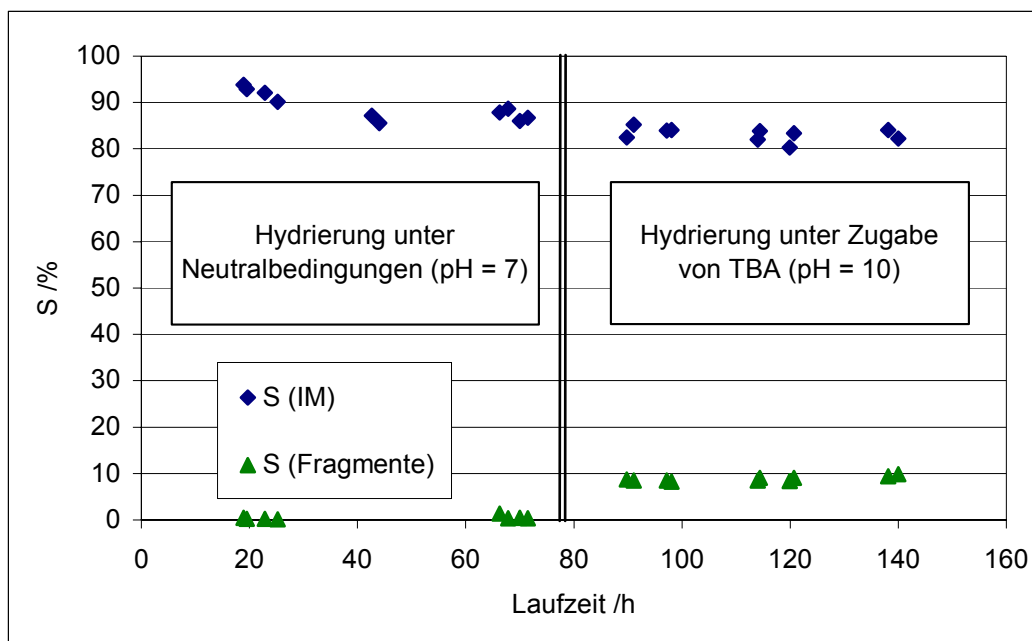


Abb. 5-59: zeitlicher Verlauf von S (IM) und S (Fragmente) bei der Hydrierung von IMU unter Neutralbedingungen und nach Zugabe von  $124 \text{ mmol L}^{-1}$  TBA ( $75^\circ\text{C}$ , 150 bar,  $c(\text{IMU}) = 175 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\langle t \rangle = 125 \text{ min}$ , Kat: 5 % Pd/C (Heraeus),  $m_{\text{Kat.}} = 5,0 \text{ g}$ ).

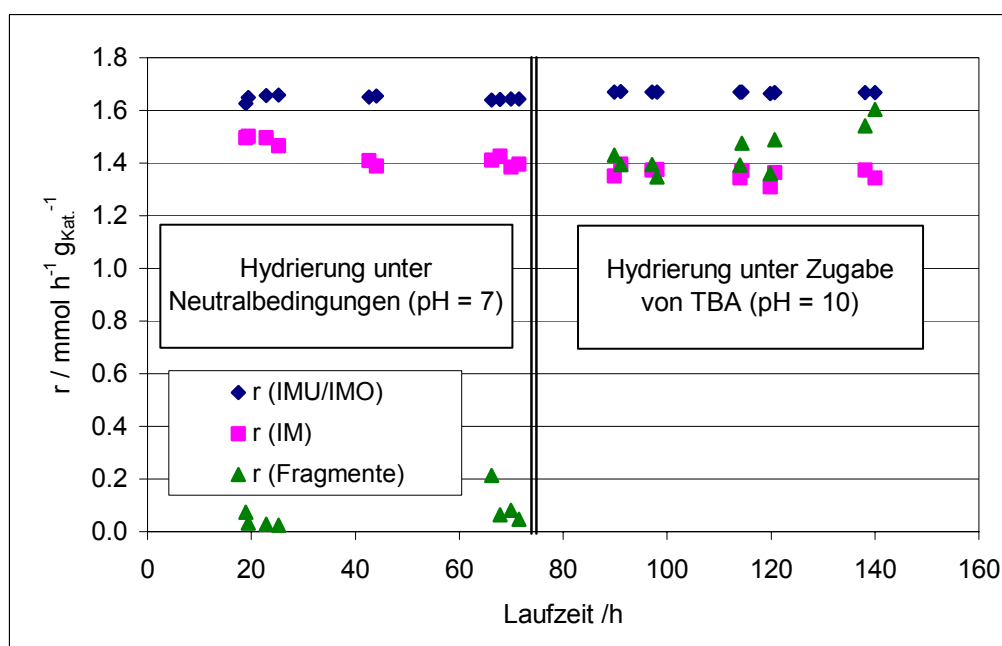


Abb. 5-60: Zeitlicher Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten von IMU und IM bei der Hydrierung von IMU unter Neutralbedingungen und nach Zugabe von  $124 \text{ mmol L}^{-1}$  TBA ( $75^\circ\text{C}$ , 150 bar,  $c(\text{IMU}) = 175 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\langle t \rangle = 125 \text{ min}$ , Kat: 5 % Pd/C (Heraeus),  $m_{\text{Kat.}} = 5,0 \text{ g}$ ).

Die Auftragung zeigt, dass die Hydriergeschwindigkeit nach Zugabe von TBA nicht signifikant verändert. Die Bildungsgeschwindigkeit der Zucker-Fragmente nimmt aufgrund des gestiegenen pH-Werts erwartungsgemäß zu. Der vorliegenden Reaktion soll zur Berechnung der effektiven Geschwindigkeitskonstanten das in Abb. 5-61 dargestellte Reaktionsschema zugrunde gelegt werden. Dabei soll angenommen werden, dass sich sämtlicher Zucker, der nicht hydriert wird oder fragmentiert, zu Braunprodukten umsetzt.

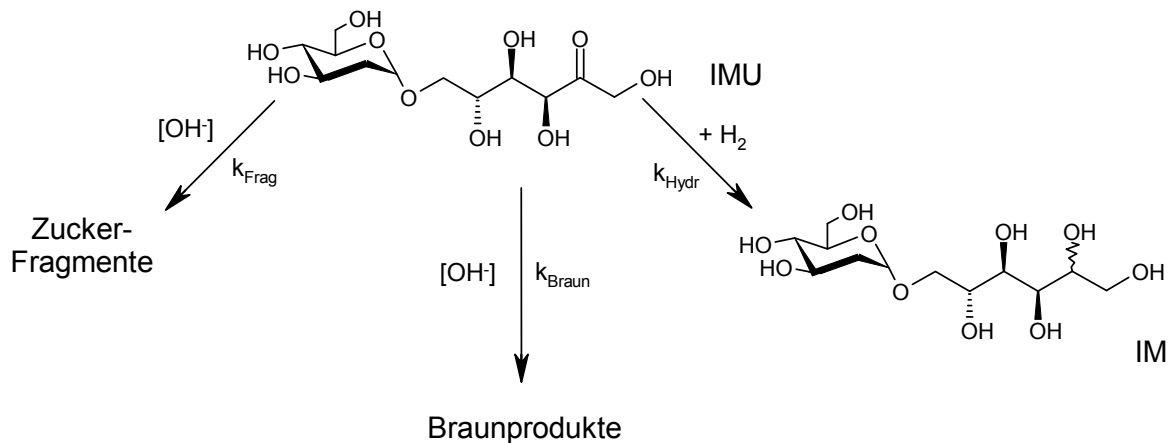


Abb. 5-61: Vereinfachtes Reaktionsschema für die Hydrierung von Isomaltulose.

Aus dem Schema ergibt sich das folgende Gleichungssystem:

$$\frac{(c_{IMU,0} - c_{IMU})}{\langle \tau \rangle} = -k_{Hydr} \cdot m_{Kat.} \cdot c_{IMU} - k_{Frag} \cdot c_{IMU} - k_{Braun} \cdot c_{IMU} \quad (5.23)$$

$$\frac{(c_{IM,0} - c_{IM})}{\langle \tau \rangle} = k_{Hydr} \cdot m_{Kat.} \cdot c_{IMU} \quad (5.24)$$

$$\frac{(c_{Fragmente,0} - c_{Fragmente})}{\langle \tau \rangle} = k_{Frag} \cdot c_{IMU} \quad (5.25)$$

$$\frac{(c_{Braunprod.,0} - c_{Braunprod.})}{\langle \tau \rangle} = k_{Braun} \cdot c_{IMU} \quad (5.26)$$



Bei der numerischen Lösung des Gleichungssystems werden die  $k$ -Werte iterativ so angepasst, dass die berechneten Konzentrationen mit den gemessenen übereinstimmen. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 5-10 aufgeführt.

Tab. 5-10: Aus den Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Hydrierung in der kontinuierlichen Anlage berechnete effektive Geschwindigkeitskonstanten.

Geschwindigkeitskonstante	Wert		Einheit
	pH 7	pH 11	
$k_{\text{Hydr}}$	4,50	29,0	$\text{h}^{-1} \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}$
$k_{\text{Frag}}$	1,1	16,0	$\text{h}^{-1}$
$k_{\text{Braun}}$	1,65	12,5	$\text{h}^{-1}$

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrierung  $k_{\text{Hyd, eff.}}$  in Tab. 5-10 sind deutlich größer als die durch Versuche im Batch-Reaktor ermittelten Werte in Tab. 5-9. Während die Werte unter Neutralbedingungen zumindest in der gleichen Größenordnung liegen, beobachtet man bei pH 11 drastische Unterschiede ( $29,0 \text{ L h}^{-1} \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}$  in der kontinuierlichen Anlage gegenüber  $0,35 \text{ L h}^{-1} \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}$  im Batch-Reaktor). Ein möglicher Grund hierfür ist der Einfluss von Adsorptionsvorgängen am Oberflächen-reichen Trägermaterial Aktivkohle.

Während in der kontinuierlichen Anlage davon ausgegangen wird, dass sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat und in der effektiven Geschwindigkeitskonstante integriert ist, können im Batch-Reaktor Adsorptionsvorgänge am frischen Katalysator die beobachteten Konzentrations-Zeit-Verläufe stark beeinflussen. Weiterhin basieren die Werte für die Hydrierung in der kontinuierlichen Anlage auf einer Reihe von z. T. recht groben Vereinfachungen im kinetischen Modell, z. B. für die Kinetik der Maillard-Reaktion. Der hohe Wert von  $k_{\text{Hydr}}$  bei pH 11 in der Konti-Anlage resultiert im Wesentlichen aus der niedrigen IMU-Konzentration, die unter diesen Bedingungen gemessen wurde (praktisch vollständiger IMU-Umsatz).

Messfehler bei der Konzentrationsbestimmung haben damit im Bereich niedriger IMU-Konzentrationen einen hohen Einfluss auf die Bestimmung des k-Wertes. Um hier größere Sicherheit zu erlangen wäre ein Ansatz mit niedriger Verweilzeit und einem Umsatz von ca. 50 % sinnvoll, in dem sowohl  $c(\text{IMU})$  als auch  $c(\text{IM})$  die gleiche Größenordnung haben und die Messgenauigkeit für beide Komponenten in etwa gleich ist. Im Batch-Reaktor war bei pH 11 und 75 °C hingegen kein vollständiger IMU-Umsatz zu beobachten, was sich im wesentlich kleineren k-Wert niederschlägt.

Da im Rahmen dieser Arbeit die vorliegenden Unsicherheiten nicht weiter geklärt werden konnten, wurde für das kinetische Modell in der kontinuierlichen Anlage keine der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten direkt übernommen.

### 5.3.2 Berechnungen auf Basis des formalkinetischen Modells

Neben den in Abschnitt 5.3.1.1 beschriebenen Vereinfachungen sollen für das aufgestellte Reaktionsmodell folgende Randbedingungen gelten:

- Die Ausgangskonzentrationen von IMU und DA sind bekannt.
- Die Ausgangskonzentrationen der folgenden Substanzen sind null: IMO, IM, OSY1, DIA, Fragmente, hydrierte Fragmente, OSY2, aminierte Fragmente, Maillard
- Die Endkonzentrationen von IMU, DA, DIA, IM, den Zucker-Fragmenten, den aminierten Fragmenten und den hydrierten Fragmenten sind bekannt.
- Die Verweilzeit ist bekannt.

Als weitere Randbedingung sollte in einem ersten Modellierungsschritt die Desaktivierung des Katalysators vernachlässigt werden um k-Werte für eine stationäre Reaktion zu ermitteln. In einem zweiten Schritt wurden zur Validierung mit den so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten die Konzentrationsverläufe in einem idealen, diskontinuierlichen Rührkessel berechnet und mit den gefundenen Werten verglichen.

In einem dritten Schritt wurde schließlich die beobachtete Abnahme der Katalysatoraktivität über die Laufzeit der Messung durch Einfügen einer Desaktivierungsfunktion in das mathematische Modell integriert.

### 5.3.2.1 Standard-Bedingungen im idealen kontinuierlichen Rührkessel

Tab. 5-11: Iterativ bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für Standard-Reaktionsbedingungen ( $T = 75\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 150\text{ bar}$ ,  $c_0(\text{IMU}) = 175\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_0(\text{DA}) = 117\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\langle \tau \rangle = 125\text{ min}$ ,  $m_{\text{Kat.}} = 5,0\text{ g}$ , Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Heraeus)).

Geschwindigkeitskonstante	Wert	Einheit
Lobry de Bruyn-Alberda van Eckenstein-Umlagerung		
$k_1$	4,50	$\text{h}^{-1}$
$k_{-1}$	5,25	$\text{h}^{-1}$
$K = k_1/k_{-1}$	0,86	
Hydrierung zum Zuckeralkohol		
$k_2$	2,0	$\text{h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}$
$k_6$	10,0	$\text{h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}$
Osylamin-Bildung		
$k_3$	200	$\text{L h}^{-1} \text{ mmol}^{-1}$
$k_{-3}$	100	$\text{L h}^{-1} \text{ mmol}^{-1}$
$k_7$	200	$\text{L h}^{-1} \text{ mmol}^{-1}$
$k_{-7}$	100	$\text{L h}^{-1} \text{ mmol}^{-1}$
Hydrierung des Osylamins		
$k_4$	2,0	$\text{h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}$
$k_8$	5,0	$\text{h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}$
Fragmentierung		
$k_5$	2,0	$\text{h}^{-1}$
Braunproduktbildung		
$k_M$	0,000725	$\text{L h}^{-1} \text{ mmol}^{-1}$
$k_{M2}$	0,016313	$\text{L h}^{-1} \text{ mmol}^{-1}$

Durch numerische Lösung des Gleichungssystems für den stationär betriebenen idealen kontinuierlichen Rührkessel (Gl. (5.1) bis (5.11)) wurden nun die übrigen  $k$ -Werte iterativ bestimmt.

Dabei sollten die mathematisch ermittelten Konzentrationen möglichst gut mit den unter Standard-Bedingungen ( $T = 75\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 150\text{ bar}$ ,  $c_0(\text{IMU}) = 175\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_0(\text{DA}) = 117\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\langle \tau \rangle = 125\text{ min}$ ,  $m_{\text{Kat.}} = 5,0\text{ g}$ , Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Heraeus)) nach 24-30 h gemessenen Werten übereinstimmen. Zu diesem Zeitpunkt sollte sich mit den gewählten Fördervolumina einerseits ein stationäres Strömungsverhalten eingestellt haben. Andererseits ist die Desaktivierung des Katalysators noch zu vernachlässigen. Die angepassten  $k$ -Werte sind in Tab. 5-11 zusammengefasst.

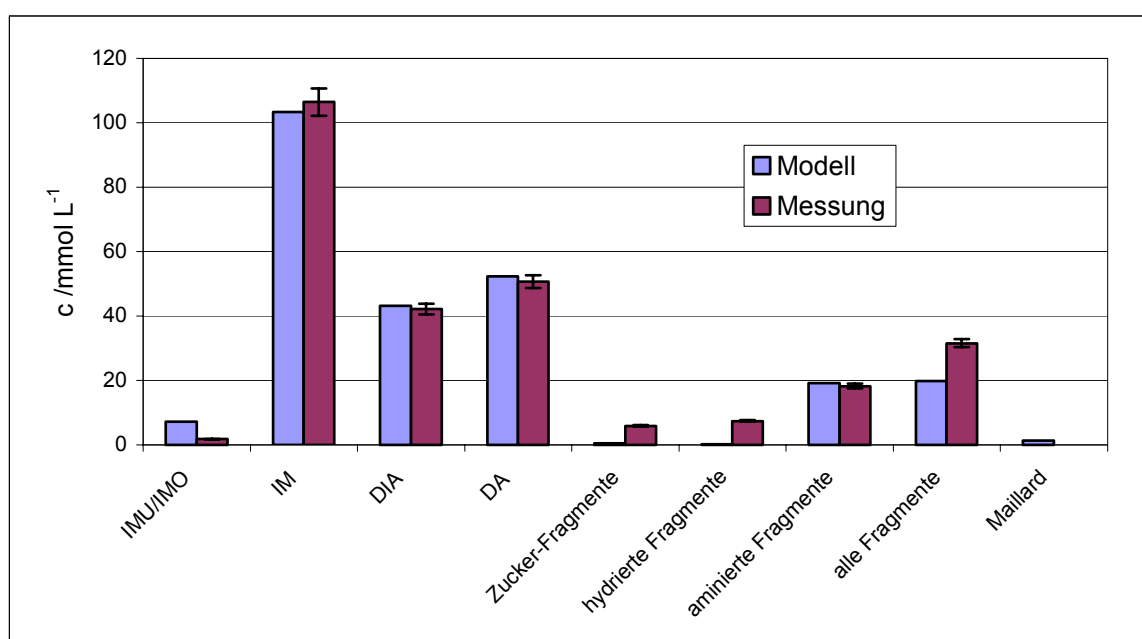


Abb. 5-62: Gegenüberstellung zwischen den aus dem Modell und den aus der Messung unter Standardbedingungen ( $75\text{ °C}$ ; IMU / DA =  $1,5\text{ mol mol}^{-1}$ ;  $p = 150\text{ bar}$ ;  $\langle \tau \rangle = 125\text{ min}$ , Kat.: 5 % Pd/C (Heraeus);  $m_{\text{Kat.}} = 5,0\text{ g}$ , Laufzeit der Reaktion: ca. 30 h) erhaltenen Konzentrationen.

Abb. 5-62 vergleicht die aus dem Modell erhaltenen Konzentrationswerte mit den Meßwerten nach ca. 30 h Laufzeit des kontinuierlichen Reaktors.

Wie die Gegenüberstellung zeigt, ist die Übereinstimmung bei den Hauptkomponenten DIA, DA, IMU/IMO und IM im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut. Große Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten zeigen sich vor allem bei den Fragmenten.

Angesichts der Vereinfachungen bei der Modellbildung, der großen Unsicherheit bezüglich der Bildungsmechanismen und der analytischen Fehler ist für die Fragmente eine genauere Beschreibung durch das reduzierte Modell nicht zu erwarten.

Analog zu dem in Abschnitt 5.3.1.4 Gesagten, wäre bei einer kürzeren Verweilzeit und den damit verbundenen höheren Eduktkonzentrationen (abnehmender Umsatz) eine größere analytische Genauigkeit gegeben, wodurch vor allem die  $k$ -Werte der Hauptreaktionen (reduktive Aminierung von IMU/IMO zu DIA und Hydrierung zum IM) noch sicherer bestimmt werden könnten.

Die Geschwindigkeitskonstanten für das Isomerisierungsgleichgewicht zwischen IMU und IMO liegen um etwa eine Größenordnung über den von Cartarius berechneten Werten welche jedoch laut dessen Angaben mit großen Unsicherheiten behaftet sind [44]. In Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen liegen die Geschwindigkeitskonstanten für die Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung  $k_1$  und  $k_{-1}$ , bzw. deren Quotient, die Gleichgewichtskonstante  $K$ , in der gleichen Größenordnung wie die Geschwindigkeitskonstanten der heterogen katalysierten Hydrierschritte ( $k_2$ ,  $k_4$ ,  $k_6$  und  $k_8$ ). Dies verdeutlicht, dass bei ausreichender Katalysatoreinwaage die Isomerisierung der Geschwindigkeits-bestimmende Teilschritt ist, bei zu geringer Katalysatoreinwaage jedoch auch der Hydrierschritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmen kann.

Im Gegensatz zum Modell von Krause [56], konnte mit diesem Modell gezeigt werden, dass auch unter der Annahme gleicher Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Konkurrenzreaktionen IMU/IMO  $\rightarrow$  IM und OSY1  $\rightarrow$  DIA gerade bei diesen Komponenten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen zu erreichen ist. Weiterhin ließ sich mit der Betrachtung der Osylaminreaktion als Gleichgewichtsreaktion das Vorhandensein von nicht umgesetztem Zucker in der Reaktionsmischung reproduzieren.

Der in Tab. 5-11 aufgeführte Satz von k-Werten wurde ebenfalls eingesetzt um unter Vernachlässigung der Desaktivierung die Anfangs-Konzentrationen ( $t < 40$  h) des in Abschnitt 5.2.5 beschriebenen Ansatzes mit doppelter Katalysatoreinwaage zu errechnen. Dort zeigte sich ein ähnliches Bild mit sehr guter Übereinstimmung bei den Hauptkomponenten IMU/IMO, IM, DIA und DA und größeren Abweichungen bei den Zuckerfragmenten und ihren Folgeprodukten.

### 5.3.2.2 Standardbedingungen im diskontinuierlichen Rührkessel

Bei der Berechnung der Konzentrationsverläufe im diskontinuierlichen Reaktor konnten die k-Werte aus Tab. 5-11 nicht direkt verwendet werden, da für den Batch-Reaktor kein Datenmaterial für die reduktive Aminierung bei 75 °C zur Verfügung stand. Zur Annäherung an die Standard-Reaktionsbedingungen bei der um 15 °C geringeren Temperatur im Batch-Reaktor wurden alle k-Werte mit dem Wert 0,177 multipliziert. Dieser Wert basiert auf der Annahme einer Aktivierungsenergie von ca. 80 kJ/mol.

Die so erhaltenen Werte wurden in das Differentialgleichungssystem für den idealen diskontinuierlichen Rührkessel (Gl. (5.12) bis (5.22)) eingefügt. Die daraus resultierenden Konzentrationsverläufe, sowie die unter Standard-Bedingungen gefundenen Konzentrationsverläufe sind in Abb. 5-63 und Abb. 5-64 dargestellt. Die Osylamine werden, wie bereits erwähnt, unter den Bedingungen der HPLC-Analyse in die jeweiligen Ausgangskomponenten aufgespalten und als solche erfasst. Das Modell berechnet zwar die Konzentrationen von OSY1 und OSY2 jeweils als separate Werte, zur besseren Vergleichbarkeit mit den gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufen wurden diese Konzentrationen bei den in Abb. 5-63 und Abb. 5-64 aufgetragenen berechneten Werten zu den Konzentrationen der jeweiligen Ausgangskomponenten (Zucker und DA) addiert. Ebenso werden die vom Modell einzeln berechneten Werte für IMU und IMO als Summenparameter IMU/IMO aufgetragen.

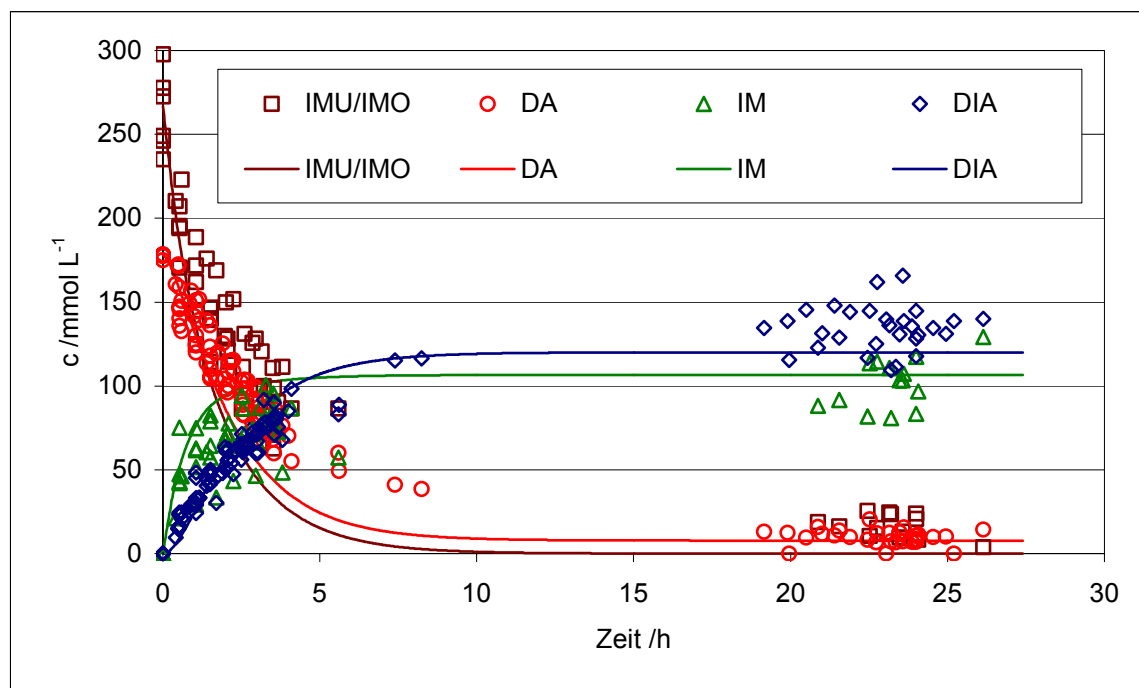


Abb. 5-63: Gegenüberstellung der gemessenen (Punkte) und berechneten (Linien) Konzentrations-Zeit-Verläufe für IMU/IMO, DA, IM und DIA im diskontinuierlichen Rührkessel unter Standard-Bedingungen ( $T = 50\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 100\text{ bar}$ ,  $c_0(\text{IMU}) = 266,6\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_0(\text{DA}) = 173,1\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $V_R = 0,250\text{ L}$ ,  $m_{\text{Kat.}} = 1,45\text{ g}$ , Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Heraeus)).

Die Abbildungen zeigen bei den erzielten Endkonzentrationen unter Berücksichtigung der verwendeten Näherungen und Annahmen eine gute bis sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den vom Modell berechneten Werte. Bei den zeitlichen Verläufen treten hingegen z. T. beträchtliche Abweichungen zwischen Messung und Modell auf. So berechnet das kinetische Modell bei den Komponenten IMU/IMO, DA und IM wesentlich schnellere Konzentrationsab-, bzw. -zunahmen auf, als dies im realen Versuch der Fall ist. Bei DIA ist hingegen eine sehr gute Übereinstimmung zu sehen.

Auch hier kann auf Basis der bisherigen Versuche nicht abschließend beurteilt werden, ob dieses Verhalten an möglicherweise unzulässigen Vereinfachungen im kinetischen Modell oder an der fehlenden Berücksichtigung der Adsorption am Katalysatorträger im Fall des diskontinuierlichen Rührkessels liegt.

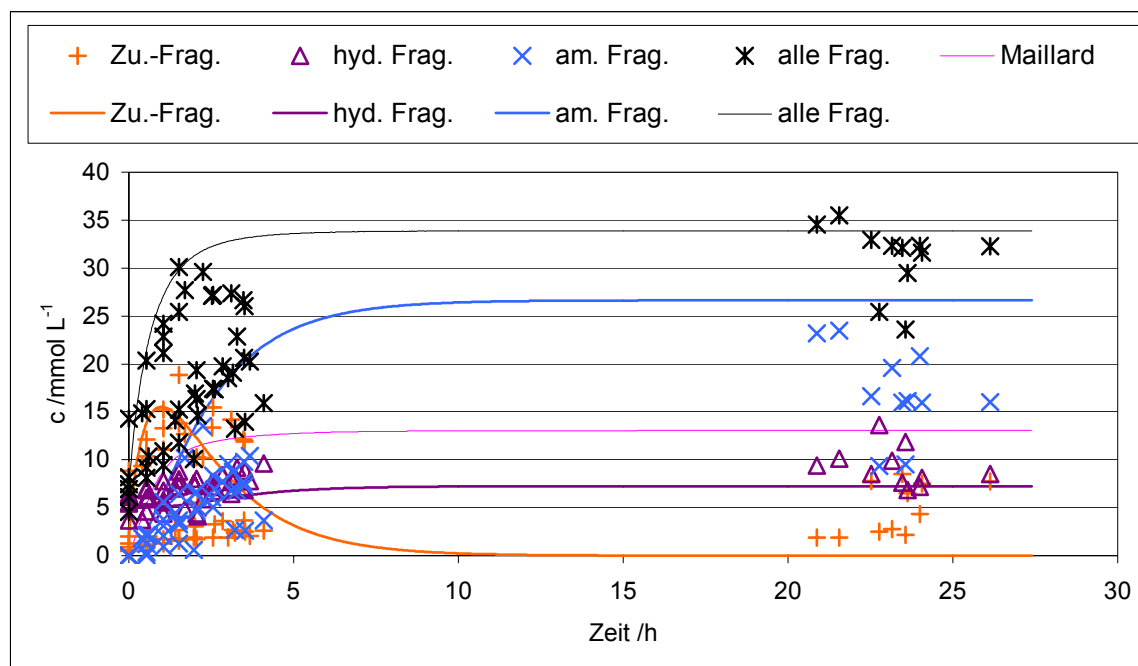


Abb. 5-64: Gegenüberstellung der gemessenen (Punkte) und berechneten (Linien) Konzentrations-Zeit-Verläufe für die Zucker-Fragmente, die hydrierten Fragmente, die reaktiv aminierte Fragmente und die Maillard-Produkte im diskontinuierlichen Rührkessel unter Standard-Bedingungen ( $T = 50\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 100\text{ bar}$ ,  $c_0(\text{IMU}) = 266,6\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_0(\text{DA}) = 173,1\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $V_R = 0,250\text{ L}$ ,  $m_{\text{Kat.}} = 1,45\text{ g}$ , Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Heraeus)).

Ein Indiz, das auf den letzten Punkt hinzeigt ist die Beobachtung, dass in früheren Arbeiten mit einem 5% Pd/CaCO<sub>3</sub>-Katalysator, der über eine um zwei Größenordnungen kleinere BET-Oberfläche verfügt, wesentlich größere Anfangsaktivitäten von DA und DIA beobachtet wurden [124]. Neben den beiden oben genannten Gründen für die Abweichungen zwischen Modell und Messung kann als weiterer Grund ein mögliches nichtideales Verhalten der Reaktoren (Kurzschlussströmungen, Toträume) genannt werden.

### 5.3.2.3 Berechnung einer Rührkesselkaskade

Zur Abschätzung der technischen Betriebsweise, die für die Reaktion am günstigsten ist, wurde auf Basis des quasi-stationären kinetischen Modells aus Abschnitt 5.3.1.2 eine Rührkesselkaskade aus Rührkesseln mit jeweils gleichem Reaktionsvolumen simuliert.



Dabei sollte die gesamte mittlere Verweilzeit  $\langle \tau \rangle$  sowie die insgesamt eingesetzte Katalysatormenge im Vergleich zum Ansatz mit einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel konstant gehalten werden. Daraus folgt, dass für jeden einzelnen Rührkessel der Kaskade die mittlere Verweilzeit  $\langle \tau \rangle / N$  und die eingesetzte Katalysatormasse  $m_{\text{Kat.}} / N$  beträgt, wobei  $N$  die Anzahl der Rührkessel in der Kaskade ist. Auf diese Weise wurde eine Kaskade mit zwei und eine Kaskade mit drei Rührkesseln berechnet. Abb. 5-65 zeigt einen Vergleich zwischen den berechneten Werten für den Rührkessel (kRK), die Kaskade mit 2 Kesseln (RKK\_2\_1 = 1. Kessel und RKK\_2\_2 = 2. Kessel) und die Kaskade mit 3 Kesseln (RKK\_3\_1 = 1. Kessel, RKK\_3\_2 = 2. Kessel und RKK\_3\_3 = 3. Kessel). Dabei sind die Konzentrationen sämtlicher Rührkessel so aufgetragen, dass die Endkonzentration der gesamten Kaskade jeweils am dunkelsten dargestellt ist.

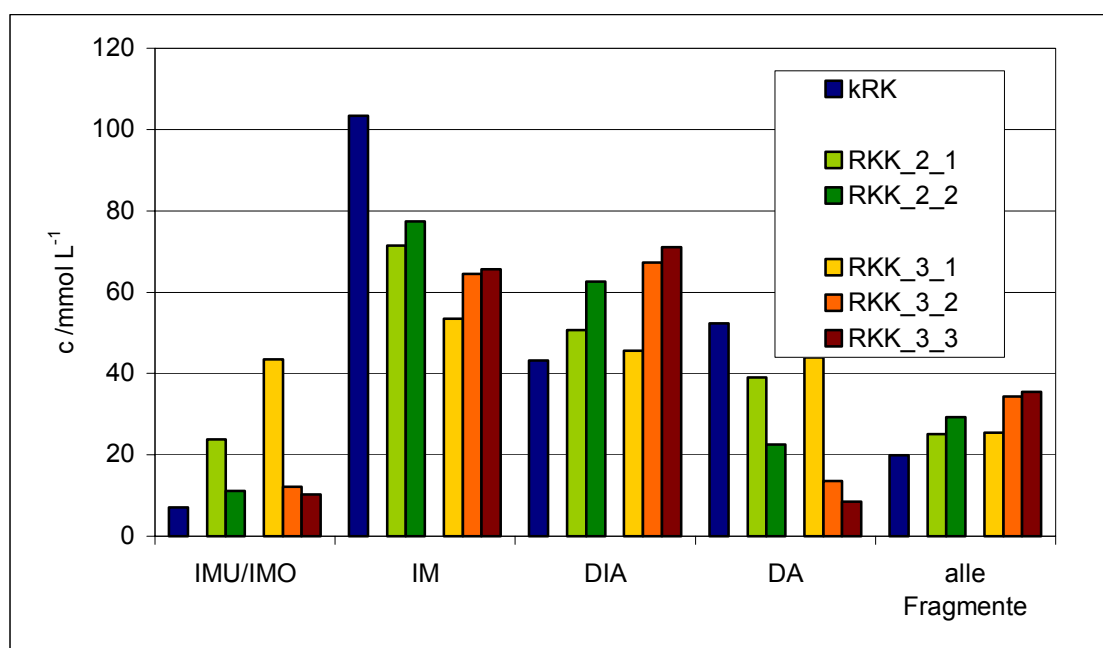


Abb. 5-65: Auf Basis des kinetischen Modells errechnete Konzentrationen für verschiedene Fahrweisen der reduktiven Aminierung ( $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{IMU})_0 = 175\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c(\text{DA})_0 = 117\text{ mmol L}^{-1}$ ;  $p = 150\text{ bar}$ ;  $\langle \tau \rangle = 125\text{ min}$ , Kat.: 5 % Pd/C (Heraeus);  $m_{\text{Kat.}} = 5,0\text{ g}$ ; stationäre Katalysatoraktivität).

Auf Basis des vorliegenden kinetischen Modells erscheint es in jedem Fall sinnvoller, die Reaktion in einer Rührkesselskaskade durchzuführen, als in einem einzelnen Rührkessel.

Es wird bei gleicher mittlerer Verweilzeit und Katalysatoreinwaage sowie bei nahezu unverändertem Endumsatz an IMU nehmen mit zunehmender Zahl der Rührkessel die Endkonzentration an DIA und der DA-Endumsatz zu. Gleichzeitig nimmt die Bildung von IM ab und die Bildung der Fragmente zu. Auf Basis dieser Erkenntnisse wird für den Reaktionsteil des Verfahrens eine Rührkesselkaskade vorgeschlagen. Im vereinfachten Verfahrensfliessbild in Abb. 5-66 ist beispielhaft eine Kaskade aus 3 Kesseln dargestellt.

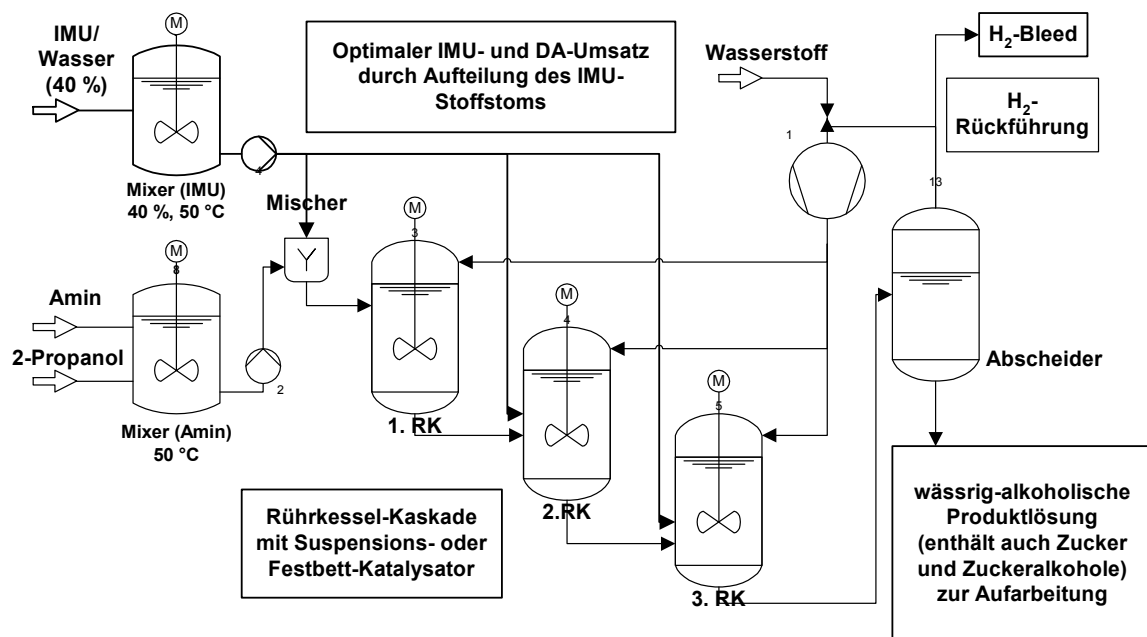


Abb. 5-66: Neuentwickeltes vereinfachtes Verfahrensfliessbild für die reduktive Aminierung von Isomaltulose.

Gegenüber einer in früheren Arbeiten vorgeschlagenen Blasensäule hat eine Rührkesselkaskade den Vorteil der Gradientenfreiheit im einzelnen Rührkessel ( $c_i$ ,  $r_i$ ,  $T \neq f(x, y, z)$ ), verbunden mit einer höheren Scale-up-Sicherheit. Auch falls aus apparativen Gründen statt dem verwendeten Suspensionskatalysator ein Festbettkatalysator verwendet werden müsste, könnte durch die erzwungene Konvektion im Rührkessel eine hohe Relativgeschwindigkeit der Flüssigphase zum Katalysator und damit verbunden ein schneller Stoffübergang flüssig-fest erreicht werden.

Die Aufteilung des Reaktionsvolumens auf mehrere Rührkessel hat gerade bei Reaktionen unter Druck auch den apparative Vorteile. So können z. B. geringere Wandstärken gewählt werden, da  $p \cdot V$  für jeden Kessel der Kaskade kleiner ist. Dies ist auch unter Sicherheitsaspekten vorteilhaft.

Mit einer Rührkesselkaskade erhält man zudem die Möglichkeit, ein Edukt nachzudosieren. So könnte durch die Zugabe frischer IMU-Lösung oder durch Variation der Temperatur im 2. oder 3. Kessel einer Kaskade gegebenenfalls der DA-Umsatz weiter erhöht werden, was für die Aufarbeitung der Produktmischung günstig ist. Diese Reaktionsführung ist im vereinfachten Verfahrensfließbild in dargestellt. Die Aufarbeitung der Produktmischung kann analog früherer Arbeiten erfolgen. So wird nicht umgesetztes DA über eine Wasserdampfdestillation oder extraktiv entfernt und die Produktmischung anschließend an einem Fallfilmverdampfer aufkonzentriert [56].

#### 5.3.2.4 Berücksichtigung der Katalysator-Desaktivierung im Modell

Bei Langzeit-Untersuchungen in der kontinuierlichen Hydrieranlage nimmt  $r(\text{IM})$  von Beginn an ab, während  $r(\text{DIA})$  vor der Abnahme ein Maximum durchläuft (vgl. Abschnitt 5.1.2.2).

Aufgrund dieser Beobachtung stellt sich die Frage, ob die beiden funktionellen Gruppen  $\text{C}=\text{O}$  und  $\text{C}=\text{N}$  an unterschiedlichen Zentren hydriert werden, von denen wiederum die  $\text{C}=\text{O}$ -relevanten Zentren zuerst desaktivieren, oder ob sich dieses Verhalten ausschließlich durch Konzentrationseffekte erklären lässt (mit der Abnahme der Hydrieraktivität steht mehr IMU für die Isomerisierung und Weiterreaktion zu DIA zur Verfügung, was für einen begrenzten Zeitraum die generelle Abnahme der Katalysatoraktivität überwiegt). Um erste Anhaltspunkte zur Klärung dieser Frage zu gewinnen, wurde das Modell vom stationär betriebenen idealen kontinuierlichen Rührkessel um eine zeitabhängige Desaktivierungsfunktion erweitert.

Bereits in Abschnitt 2.3 wurde erwähnt, dass es verschiedene Gründe für den Aktivitätsverlust eines Katalysators geben kann. Selbst für den Fall, dass die Desaktivierung im vorliegenden System ausschließlich auf ein Fouling durch Braunprodukte zurückzuführen wäre, gibt es keine allgemeingültige Formeln die einen solchen Prozess beschreiben. Aufgrund der mangelnden analytischen Erfassbarkeit der Braunprodukte und aus Zeitgründen konnten im Rahmen dieser Arbeit keine eingehenderen Untersuchungen zur Bildung von Braunprodukten sowie zu ihrem Adsorptionsverhalten an Aktivkohle erfolgen. Daher erfolgte die Entwicklung eines Modells zur Desaktivierung wiederum auf der Basis folgender vereinfachender Vorstellung:

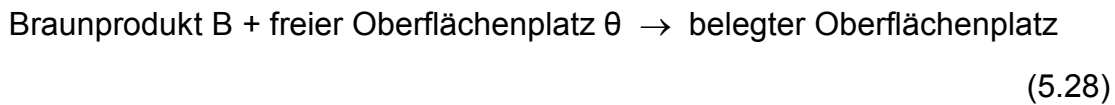
Die Braunprodukte lagern sich auf der gesamten Oberfläche gleichmäßig ab. Die aktiven Zentren seien ebenfalls gleichmäßig über die gesamte Katalysatoroberfläche verteilt. Die Aktivität sei proportional zur Anzahl an aktiven Zentren. Die Oberfläche in einem äußeren Bereich des Katalysators wird reversibel mit Braunprodukten belegt; während die Belegung im inneren des Katalysators als irreversibel betrachtet wird (Poisoning). Somit bleibt ein kleiner Teil der aktiven Zentren für die katalytische Hydrierung verfügbar, während der größte Teil irreversibel verloren geht.

Diese Annahme basiert zum Einen auf der Beobachtung, dass auch bei Langzeit-Versuchen unter Stressbedingungen mit einer vergleichsweise großen Braunproduktkonzentration die Katalysatoraktivität nicht gegen null sondern gegen einen endlichen Wert strebt. Zum anderen konnte bei den in Abschnitt 5.2.2 dargestellten Versuchen gezeigt werden, dass sich die Braunprodukte zu einem gewissen Teil wieder von der Oberfläche entfernen lassen.

Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der Hydrierschritte lassen sich somit gedanklich wie folgt aufteilen:

$$k_{\text{Hydrierung, eff.}}(t) = k_A + k_B(t) \quad (5.27)$$

Dabei sei  $k_A$  proportional zu den frei bleibenden aktiven Zentren und repräsentiert die verbleibende „Restaktivität“ während  $k_B(t)$  proportional zur Zahl der aktiven Zentren sei, die über die Laufzeit des Versuchs völlig von Braunprodukten bedeckt werden. Für den Anteil der Oberfläche, die irreversibel bedeckt wird, wird folgendes Modell aufgestellt:



für welches das folgende Zeitgesetz gelten soll:

$$\frac{dc_\theta}{dt} = k_{Des}^* \cdot c_\theta(t) \cdot c_B(t) \quad (5.29)$$

Bisherige Versuche haben gezeigt, dass zumindest in der Anfangsphase der Reaktion (Laufzeit bis ca. 150 h) die Braunproduktkonzentration, ausgedrückt als rel. Absorption im UV-VIS, in der Lösung sehr klein und praktisch konstant ist. Aus diesem Grund kann Gl. (5.29) zu einem Zeitgesetz quasi-1. Ordnung vereinfacht werden:

$$\frac{dc_\theta}{dt} = k_{Des} \cdot c_\theta(t) \quad (5.30)$$

$$\frac{c_\theta(t)}{c_{\theta,0}} = \frac{k_B(t)}{k_{B,0}} = e^{-k_{Des} \cdot t}, \text{ da } k_{eff.}(t) \propto c_\theta(t) \quad (5.31)$$

Somit kann Gl. (5.27) wie folgt ausgedrückt werden:

$$k_{Hydrierung, eff.}(t) = k_A + k_{B,0} \cdot e^{-k_{Des} \cdot t}$$

Das kinetischen Modell für den idealen, kontinuierlichen Rührkessel wurde nun auf den vorliegenden instationären Fall angepasst, indem sämtliche  $c_i$  als  $c_i(t)$  betrachtet wurden. Die Parameter  $k_A$ ,  $k_{B,0}$  und  $k_{Des}$  sind jeweils für die beiden unterschiedlichen Hydrierschritte analog dem in Abschnitt 5.3.2.1 geschilderten Vorgehen zu iterieren.

Dabei wird  $k_A$  so gewählt, dass für  $k_B(t) \approx 0$  (große Werte für  $t$ ) die Konzentrationen am Ende des Langzeit-Versuchs möglichst gut reproduziert werden. Die Summe aus  $k_A$  und  $k_{B,0}$  soll die Aktivität des Katalysators zu Beginn der Reaktion beschreiben und ist somit gleich dem in Abschnitt 5.3.2.1 bestimmten und in Tab. 5-11 aufgeführten Wert von  $k_2$ , bzw.  $k_4$ . Bei der Iteration stellte sich heraus, dass für die beiden unterschiedlichen Hydrierschritte auch unterschiedliche Parametersätze aus  $k_A$ ,  $k_{B,0}$  und  $k_{Des}$  zu verwenden sind, um die gemessenen Konzentrationsverläufe zu reproduzieren. Die Gegenüberstellung der gemessenen und der berechneten Konzentrationen für die Hauptkomponenten bei einem Langzeit-Versuch in der kontinuierlichen Hydrieranlage unter Standard-Reaktionsbedingungen erfolgt in Abb. 5-67. Die angepassten Werte für  $k_A$ ,  $k_{B,0}$  und  $k_{Des}$  sind in Tab. 5-12 aufgeführt.

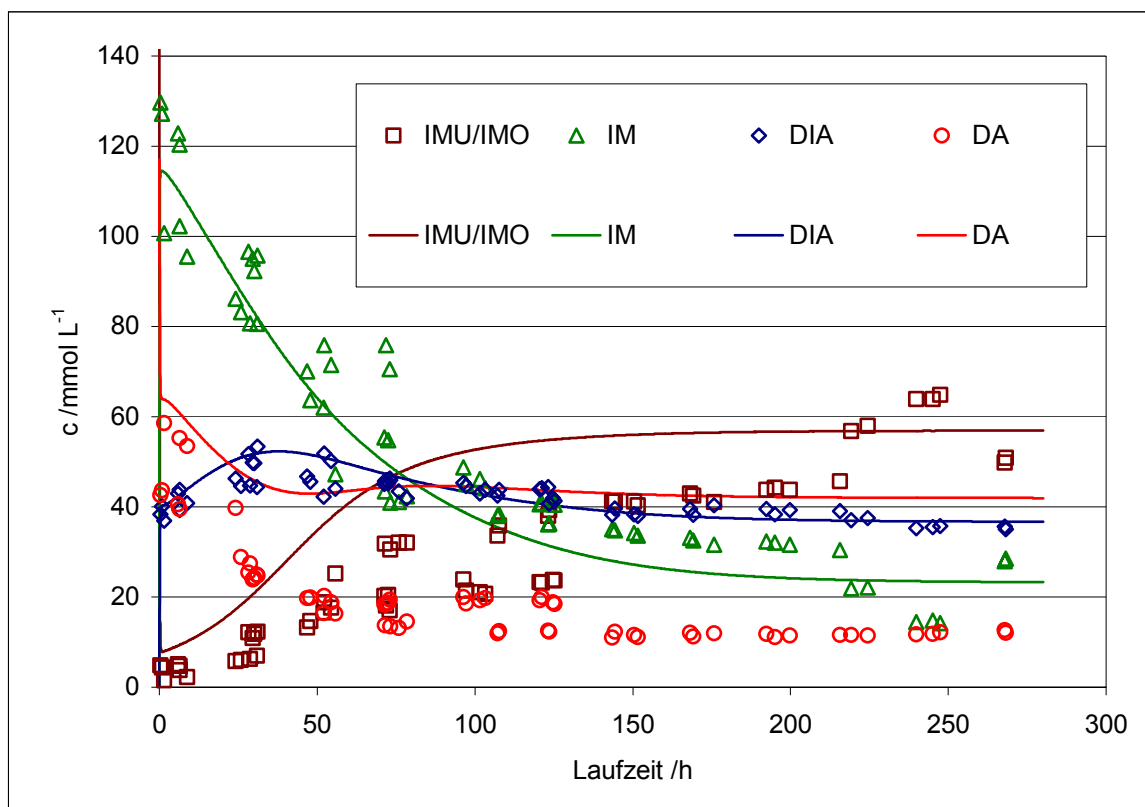


Abb. 5-67: Gegenüberstellung der gemessenen (Punkte) und berechneten (Linien) Konzentrationsverläufe über die Laufzeit eines Langzeit-Versuchs für IMU/IMO, DA, IM und DIA in der kontinuierlichen Anlage unter Standard-Bedingungen ( $T = 75\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 150\text{ bar}$ ,  $c_0(\text{IMU}) = 175\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_0(\text{DA}) = 117\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\tau = 125\text{ min}$ ,  $m_{\text{Kat.}} = 5,0\text{ g}$ , Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Heraeus)).

Wie die Abbildung zeigt, lässt sich die Desaktivierung mit dem oben beschriebenen Modell nur bedingt beschreiben. Während der zeitliche Verlauf der Hauptprodukt-Konzentrationen IM und DIA recht gut reproduziert werden kann, liefert das Modell für die Edukte IMU/IMO und DA bestenfalls Tendenzen. Bei den hier nicht graphisch dargestellten Zucker-Fragmenten und deren Folgeprodukten waren ebenfalls nur die gegen Ende der Laufzeit vom Modell errechneten Konzentrationen im Bereich der Messwerte.

Tab. 5-12: Parameter für die Desaktivierung bei einem Langzeit-Versuch in der kontinuierlichen Hydrieranlage unter Standard-Bedingungen ( $T = 75\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 150\text{ bar}$ ,  $c_0(\text{IMU}) = 175\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_0(\text{DA}) = 117\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\langle \tau \rangle = 125\text{ min}$ ,  $m_{\text{Kat.}} = 5,0\text{ g}$ , Kat.: 5 % Pd/C (Typ K-0239, Heraeus)).

	Hydrierung der Zuckern zu Zuckeralkoholen ( $k_2$ )	Hydrierung der Osylamine zu Aminosackern ( $k_4$ )
$k_A / \text{h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}$	0,08	0,13
$k_B / \text{h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}$	1,92	1,87
$k_{\text{Des}}$	0,03	0,06

Offensichtlich laufen bei der Desaktivierung einerseits wesentlich komplexere Vorgänge ab, die im verwendeten Modell für die Desaktivierung nicht berücksichtigt wurden.

Aufgrund der komplexen Vorgänge bei der Maillard-Reaktion und der damit verbundenen Katalysator-Desaktivierung ist zur Zeit nicht abzusehen, wie das Modell mit akzeptablem messtechnischen Aufwand zu verbessern wäre. Für die Realisierung eines technischen Verfahrens ist ohnehin eine weitgehend stationäre Katalysatoraktivität auf hohem Niveau zu gewährleisten, wie dies bei einem Ansatz mit erhöhter Katalysatoreinwaage (vgl. Abschnitt 5.2.5) erreicht wurde.

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass das kinetische Modell trotz der vielen Vereinfachungen für die Hauptkomponenten IMU/IMO, DA, IM und DIA unter quasi-stationären Bedingungen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Werten liefert, so dass es sich bei einer Vorprojektierung sinnvoll einsetzen lässt.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten weiterführende Untersuchungen zur Entwicklung eines technischen Verfahrens für die reduktive Aminierung von Isomaltulose auf der Basis eines vorangegangenen Forschungsprojekts. Neben einer diskontinuierlichen und einer kontinuierlichen Hydrierapparatur stand eine HPLC-Anlage zur Analyse der amphiphilen aminierte Produkte und des unpolaren Edukts n-Dodecylamin zur Verfügung. Bei der vorliegenden Forschungsarbeit standen die folgenden Aspekte im Vordergrund:

- (1) Die Erweiterung der Analytik zur Erfassung der polaren Komponenten in der Reaktionsmischung. Dabei sollten vor allem das Edukt Isomaltulose und das wichtigste Nebenprodukt Isomalt analysiert werden.
- (2) Die Entwicklung und Bewertung unterschiedlicher Optionen zur Lösung der Problematik der Katalysatordeaktivierung. Diese stellte zu Beginn der Arbeit das gravierendste Hindernis auf dem Weg zur Realisierung eines technischen Verfahrens dar.
- (3) Die Weiterentwicklung des formalkinetischen Modells der Reaktion und des Verfahrenskonzepts auf Basis der neu hinzugewonnenen Erkenntnisse. Formalkinetisches Modell und Verfahrenskonzept sollen als Grundlage der Kostenschätzung bei einer Machbarkeitsstudie dienen.

Die Analyse der Zucker und Zuckeralkohole erfolgte durch eine weitere HPLC-Anlage. Das Trennverfahren basiert auf der größen- und aciditätsabhängigen Trennung der polaren Komponenten an einem sauren Ionenaustauscher. So konnten die Disaccharide Isomaltulose und Isomaltose von den Fragmentierungsprodukten Glucopyranosyl-Glycerin, Glucose/Fructose und Glycerinaldehyd/Dihydroxyaceton getrennt erfasst werden. Auch eine Trennung zwischen Zucker (z. B. Isomaltulose) und daraus durch Hydrierung entstandenem Zuckeralkohol (z. B. Isomalt) konnte realisiert werden. Auftrennung und separate Analyse der Isomeren Disaccharide Isomaltulose und Isomaltose war auf diese Weise jedoch leider nicht möglich.



Die Möglichkeit, mit den Zuckeralkoholen auch die Produkte der wichtigsten Konkurrenzreaktion zur reduktiven Aminierung zu erfassen, lieferte wichtige Erkenntnisse. So zeigte sich, dass das Isomerengemisch Isomalt unter den gewählten Reaktionsbedingungen und mit dem verwendeten Pd/C-Katalysator das eigentliche Hauptprodukt der Gesamtreaktion ist. Die Bildung des Zielprodukts N-n-Dodecylisomaltamin (DIA) wird erst dadurch ermöglicht, dass der Edukt-Zucker durch Bildung eines Osylamins vor der Hydrierung zum Zuckeralkohol geschützt wird.

Auch konnten bei Untersuchungen in der kontinuierlichen Anlage die bei der Desaktivierung ablaufenden Prozesse aufgeklärt werden. Anhand der stetigen Abnahme der Gesamt-Hydrieraktivität zeigte sich, dass im Gegensatz zu früheren Annahmen bei einer Reaktionstemperatur von 75 °C bereits ab Beginn der Laufzeit eine Desaktivierung des Katalysators stattfindet. Diese wirkt sich aus reaktionsmechanistischen Gründen zunächst vor allem auf die Hydrierung von IMU zu IM aus. Dadurch steht mehr IMU für die Weiterreaktion zum Zielprodukt DIA zur Verfügung, so dass dessen Bildungsgeschwindigkeit für einen begrenzten Zeitraum zunimmt. Da die Katalysator-desaktivierung in gleichem Umfang jedoch auch die Hydrierung des Isomaltosylamins zum Isomaltamin DIA betrifft, nimmt schließlich auch die DIA-Bildungsgeschwindigkeit ab. Der gleiche Effekt bewirkt in einem längeren Zeitraum die Zunahme der Bildungsgeschwindigkeiten der fragmentierten Zucker sowie deren Folgeprodukte.

Diese Erkenntnisse zeigen, dass die vornehmliche Betrachtung der DIA-Ausbeute im Batch-Reaktor, bzw. der DIA-Bildungsgeschwindigkeit innerhalb der ersten 70 h Laufzeit in der kontinuierlichen Hydrieranlage in den vorangegangenen Arbeiten ein unzureichendes Bewertungskriterium für die Katalysatorperformance war. So zeigte beispielsweise im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Mo-dotierter Raney-Nickel-Katalysator bei ausreichender Einwaage eine praktisch stationäre Hydrieraktivität auf hohem Niveau.

Dabei lag die Selektivität jedoch weit auf der Seite der Zuckerhydrierung, so dass innerhalb des Untersuchungszeitraums weniger DIA gebildet wurde als mit dem Bezugssystem (ein Aktivkohle-geträgerter Palladium-Suspensionskatalysator). Langfristig wäre der Katalysator mit stationärer Aktivität jedoch vorzuziehen.

Zur Lösung der Desaktivierungs-Problematik erfolgte zunächst für einige ausgewählte Katalysatoren die Überprüfung Ihrer Performance (Aktivität, Selektivität, Stabilität) in der kontinuierlichen Hydrieranlage. Diese Katalysatoren hatten im Rahmen der vorangegangenen Arbeiten im Batch-Reaktor eine vielversprechende Performance gezeigt. In der kontinuierlichen Anlage wurden mit den untersuchten Katalysatoren überwiegend schlechtere Werte erzielt, als mit dem Bezugssystem.

Ein Aktivkohle-geträgerter Palladium-Suspensionskatalysator mit 1 % Pd ( $\text{g g}^{-1}$ ) wies eine wesentlich bessere Hydrierselektivität als der Standard-Katalysator mit 5 % Pd/C auf. Bei gleicher Katalysatoreinwaage zeigte der 1 % Pd/C-Katalysator wesentlich höhere Edelmetall-spezifische Aktivitäten und Ausbeuten bezüglich DIA, jedoch verbunden mit einer schnelleren Desaktivierung. Mit einer Erhöhung der Katalysatoreinwaage um den Faktor 2,5 konnte beim 1 % Pd/C-Katalysator auch die Desaktivierung stark zurückgedrängt werden. Dieser Katalysator weist somit eine größere Stabilität und DIA-Selektivität auf als der Standard-Katalysator. Gleichzeitig verfügt er über eine höhere Edelmetall-spezifische Aktivität. Aus Zeitgründen konnte leider keine Langzeit-Messung zur eingehenden Evaluierung der Katalysator-Stabilität mit diesem Katalysator durchgeführt werden. Von allen untersuchten Katalysatoren hat dieser Katalysator jedoch das höchste Potential für den Einsatz in einem technischen Verfahren.

Weiterhin wurden Spülprozesse mit verschiedenen Lösungsmitteln erprobt, um die Braunprodukte in einer Regenerierungsphase wieder von der Katalysatoroberfläche abzulösen (ex situ-Spülprozess), bzw. um sie während der Reaktion weitgehend in Lösung zu halten (in situ-Spülprozess).

Es gelang durch den Zusatz von Cyclohexan zum Lösungsmittel, die Hydrieraktivität weitgehend konstant zu halten. Aufgrund der damit verbundenen Ausbildung von zwei Flüssigphasen ging jedoch die Bildung des Zielprodukts DIA auf Kosten der direkten Zuckerhydrierung zum Isomalt stark zurück. Somit erscheint die Lösung der Desaktivierungsproblematik durch Spülprozesse fraglich.

Auf Basis der oben geschilderten Versuche mit einem 1 % Pd/C-Katalysator und mit einem Mo-dotierten Ra-Ni-Katalysator konnte auch für den Standard-Katalysator (5 % Pd/C) die Desaktivierung durch Erhöhung der Katalysatoreinwaage praktisch komplett vermieden werden. In einem Langzeit-Versuch über ca. 6 Wochen (ca. 1100 h) konnte gezeigt werden, dass nicht allein die erhöhte Adsorptionskapazität für Braunprodukte der Grund für dieses Verhalten war. Es wurde stattdessen nach ca. 400 h eine praktisch stationäre Katalysatoraktivität auf hohem Niveau erreicht.

Die neuen Erkenntnissen auf Basis der erweiterten Analytik konnten z. T. in das kinetische Modell integriert werden. So war es möglich, die Konzentrationen der Hauptkomponenten im Reaktionsgemisch (die Edukte IMU/IMO sowie die Hauptprodukte IM und DIA) mit einem mathematischen Modell unter verschiedenen Bedingungen sehr gut zu reproduzieren. Mit Hilfe des mathematischen Modells konnte gezeigt werden, dass die Durchführung der Reaktion in einer Rührkesselskaskade neben einer Reihe technischer Vorteile auch unter dem Aspekt der Reaktionskinetik vorteilhaft ist. So steigen gegenüber der Fahrweise mit einem Rührkessel in einer Rührkesselskaskade die DIA-Raum-Zeit-Ausbeute und der DA-Umsatz an. Bei nahezu gleichem IMU-Umsatz geht die Geschwindigkeit der Konkurrenzreaktion zum Isomalt zurück. Mit einer Rührkesselskaskade verbessert sich folglich sowohl die Ausnutzung des Katalysators als auch die Ausnutzung der eingesetzten Rohstoffe. Gleichzeitig lassen sich damit das Scale-up-Risiko und der technische Aufwand bei einer Produktionsanlage gegenüber einem früher vorgeschlagenen Blasensäulen-Reaktor deutlich minimieren.

## 7 Ausblick

Die Entwicklung eines chemischen Verfahrens ist ein komplexer und iterativer Arbeitsprozess. In der hier vorgestellten Arbeit wurde das in vorangegangenen Arbeiten erstellte Verfahrenskonzept weiterentwickelt und verbessert.

Mit der Lösung der Katalysator-Desaktivierungsproblematik wurde ein grundlegender Fortschritt auf dem Weg zu einem technischen Verfahren erzielt. Da der Katalysator mit seiner Performance den Maßstab für die gesamte Verfahrensauslegung setzt, ist für ihn neben einer hohen Aktivität und Selektivität auch eine wirtschaftlich ausreichende Langzeit-Stabilität unerlässlich.

Für die weitere Entwicklung bis zur technischen Realisierung sind aber noch zahlreiche Fragen zu klären und Probleme zu lösen, bis alle für die Auslegung einer technischen Anlage notwendigen Unterlagen verfügbar sind.

Mit dem Aktivkohle-geträgerten Palladium-Katalysator steht ein geeignetes System für die Reaktion zur Verfügung, für das bei ausreichender Einwaage auch wirtschaftlich sinnvolle Standzeiten abzusehen sind. Bezüglich der Katalysator*textur* erwies sich die Absenkung des Pd-Gehalts auf 1 % als vorteilhaft. Das **erste Ziel** weiterer Arbeiten liegt in der weiteren Feinabstimmung des Katalysators bezüglich Trägerart, -*textur*, -*basizität*. Mit dem Träger ließen sich neben Adsorptionsvorgängen und Stofftransportvorgängen an der Katalysatoroberfläche u. U. auch die der eigentlichen Reaktion vorgelagerte und geschwindigkeitsbestimmende Isomerisierung von Isomaltulose zu Isomaltose positiv beeinflussen (bifunktionaler Katalysator).

Weiterhin ist eine mögliche Beschleunigung dieser Isomerisierung durch andere Zusätze zu überprüfen. Ferner ist die bisher verwendete Modells substanz n-Dodecylamin durch billigere, technisch relevante Fettamin-Schnitte zu ersetzen und die Durchführbarkeit der Reaktion mit diesem Eduktgemisch zu überprüfen.

Auf Basis des verbesserten Katalysators im weiterentwickelten Verfahrenskonzept (Durchführung der Reaktion in einer Rührkesselkaskade) ist das kinetische Modell zu optimieren. Dabei ist z. B. die tatsächliche Reaktionskinetik in jedem einzelnen Kessel einer Kaskade durch geeignete Versuche zu überprüfen.

Das **zweite Ziel** weiterführender Untersuchungen ist die Bereitstellung der Planungsunterlagen für eine Pilotanlage, in der Eduktvorbereitung, Reaktionsteil, Aufarbeitung und sämtliche Rückführungen realisiert sein sollten. Ferner ist eine Machbarkeitsstudie (*Feasibility-Study*) zu erstellen, die vor allem die folgenden Punkte umfasst:

- vollständiges Verfahrensfliessbild mit Mengen- und Energiebilanz auf Basis des Wissensstands
- Abschätzung des technischen Risikos (Katalysatorstandzeit, Verhalten der Tensid-Lösung beim Eindampfen)
- Schätzung der Produkt-Herstellkosten und der Investitionskosten
- Kosten/Mengen-Szenario (Marktpotential, Anlagenkapazität, zu erwartende Rendite)

Der wichtigste Ansatzpunkt zum Erreichen des zweiten Ziels ist die Durchführung geeigneter Versuche für einzelne Verfahrensschritte in Labor und Technikum. Damit wird die Scale up-Sicherheit für die Pilotanlage erhöht und die Zuverlässigkeit bei der Machbarkeitsstudie verbessert.

## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungen

$\Sigma A$	Gesamtproduktausbeute (DIA, DGPA, DGA, DGly)	mol mol <sup>-1</sup>
$A_i$	Ausbeute der Komponente i	mol mol <sup>-1</sup>
$A_{0,i}$	Anfangsaktivität bezüglich der Komponente i	mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> oder mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g <sub>Kat.</sub> <sup>-1</sup>
$c_i$	Konzentration der Komponente i	mmol l <sup>-1</sup>
$c_{i,0}$	Ausgangskonzentration der Komponente i	mmol l <sup>-1</sup>
$c_{i,Ende}$	Konzentration der Komponente i am Reaktorausgang	mmol l <sup>-1</sup>
$F$	Peakfläche	mV min
Kat.	Katalysator	
$MG$	Molekulargewicht	g mol <sup>-1</sup>
$m_{Kat.}$	Katalysatortrockenmasse	g
$n$	Stoffmenge	mol
n.n.	nicht bekannt	
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient	
R-	allgemeiner Substituent	
$\rho$	Dichte	g cm <sup>-3</sup>
$S_i$	Selektivität der Komponente i	mol mol <sup>-1</sup>
$T$	Temperatur	°C
$t$	Zeit	s
$t_0$	Totzeit	min
$\Delta UA$	Differenz zwischen n-Dodecylamin-Umsatz und Gesamtproduktausbeute	mol mol <sup>-1</sup>
$U_i$	Umsatz der Komponente i	mol mol <sup>-1</sup>
$V_R$	Reaktionsvolumen	ml

## 8.2 Strukturen und Nomenklatur

Name, bzw. Kurzname	Abkürzung	Struktur
n-Dodecylamin	DA	
1-N-n-Dodecylamino-1-desoxy-D-sorbit <b>N-n-Dodecylglucamin</b>	DGA	
Sammelbezeichnung für DGly-1 und DGly-2-Isomere	DGly	
1-N-n-Dodecylamino-1-desoxy-glycerin	DGly-1	
2-N-n-Dodecylamino-2-desoxy-glycerin	DGly-2	
1-N-n-Dodecylamino-1-desoxy-3-O-(α-D-glucopyranosyl)-glycerin	DGPA	
Sammelbezeichnung für DIA-1- und DIA-2-Isomere	DIA	
1-N-n-Dodecylamino-1-desoxy-6-O-(α-D-glucopyranosyl)-D-sorbit- und -mannit <b>N-n-Dodecylisomaltamin-1</b>	DIA-1	
2-N-n-Dodecylamino-2-desoxy-6-O-(α-D-glucopyranosyl)-D-sorbit- und -mannit <b>N-n-Dodecylisomaltamin-2</b>	DIA-2	
3-N-n-Dodecylamino-3-desoxy-6-O-(α-D-glucopyranosyl)-D-sorbit- und -mannit <b>N-n-Dodecylisomaltamin-3</b>	DIA-3	
1,2-Endiolat der Isomaltulose und der Isomaltose	ED	

3-O-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-glyceraldehyd	GGLA	
3-O-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-glycerin	GGLC	
Glycerinaldehyd und 1,3-Dihydroxyaceton (zusammengefasst)	GLA	
Glycerin	GLC	
$\alpha$ -D-Glucose	GLU	
$\beta$ -D-Fructose	FRU	
6-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit und -mannit <b>Isomalt, Palatinit®</b>	IM	
6-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glucose, <b>Isomaltose</b>	IMO	
6-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-fructose, <b>Isomaltulose, Palatinose®</b>	IMU	
D-Sorbit (=D-Glucitol)	SOB	



## 8.3 Arbeitsvorschrift zur reduktiven Aminierung

### 8.3.1 Reduktive Aminierung im Batch-Reaktor

14,40 g (39,97 mmol) Isomaltulose ( $MG [C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O] = 360,31 \text{ g mol}^{-1}$ ) werden in einem Becherglas in 50 ml Wasser unter Rühren gelöst. In einem weiteren Becherglas werden 4,94 g (26,64 mmol) n-Dodecylamin ( $MG [C_{12}H_{27}N] = 185,36 \text{ g mol}^{-1}$ ) in 50 ml 2-Propanol unter Rühren gelöst. Die Lösungen werden in einem 250 mL-Standzylinder vereinigt, und die leeren Bechergläser werden mit 2-Propanol / Wasser ( $1 \text{ L L}^{-1}$ ) nachgespült um das Volumen im Standzylinder auf 150 mL aufzufüllen. Die Mischung wird ca. 2 min gerührt und danach wird zur Verifizierung der Ausgangskonzentrationen von Isomaltulose und n-Dodecylamin (angestrebte Werte:  $266,2 \text{ mmol L}^{-1}$ , bzw.  $97,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) eine erste Probe entnommen. Die Lösung wird in einen auf  $50^\circ\text{C}$  vortemperierten Autoklaven (Volumen 280 mL) überführt, und nach der Messung des pH-Wertes werden 1,73 g des Standard-Palladiumsuspensionskatalysators (5 % Pd/C, Typ K-0239, Fa. Heraeus, Wassergehalt: 50 %) zugesetzt. Der Autoklav wird zügig in die Hydrieranlage eingebaut, zunächst dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff unter stetiger Erhöhung des Druckes gespült. Die Hydrierung erfolgt über einen Zeitraum von 24 h bei 100 bar und  $50^\circ\text{C}$ .

Nach einer Reaktionszeit von 0,5 h werden über 3 Stunden in 30-minütigem Abstand Proben entnommen (ca. 0,4 mL), wobei für jede Probenahme die Probenahmeleitung zu spülen ist. Die Proben werden sofort verdünnt und entweder umgehend analysiert oder bei  $-10^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und die Rohproduktlösung entweder am Rotationsverdampfer bei  $35^\circ\text{C}$  unter Vakuum vorsichtig eingeeengt und anschließend gefriergetrocknet oder verworfen.

Im Rahmen der Arbeit wurden unterschiedliche Parameter variiert. Die Variation des Pd-Gehaltes und der Katalysatoreinwaage erfolgte unter Standardbedingungen mit den entsprechenden Katalysatoren.

Bei der Untersuchung von Salzeinflüssen wurden die jeweiligen Salze zur Reaktions-Lösung in den Reaktor gegeben, ca. 2 min gerührt und danach wurde der pH-Wert der Lösung bestimmt. Bei der Variation der Lösungsmittel wurde unterschiedlich verfahren: Ansätze, bei denen 2-Propanol durch Methanol ersetzt wurde, erfolgten nach dem Standard-Verfahren. Bei Ansätzen in reinem Wasser wurde n-Dodecylamin in fester Form zur wässrigen Zucker-Lösung in den Reaktor gegeben. Entsprechendes galt für die Ansätze in reinem 2-Propanol, bzw. in reinem Methanol, wo jeweils Isomaltulose in fester Form zur alkoholischen Amin-Lösung in den Reaktor gegeben wurde. Bei Ansätzen mit Cyclohexan als Lösungsmittelbestandteil wurden 37,5 mL Cyclohexan zu 112,5 mL Osylaminlösung (Wasser / 2-Propanol = 2 L L<sup>-1</sup>) in den Reaktor gegeben. Bei den letztgenannten Vorgehensweisen konnte das Reaktionsvolumen nicht mehr im Standzylinder bestimmt werden, da sonst ein großer Teil der jeweils schwerlöslichen Edukts (bei Ansätzen in Wasser: DA; bei Ansätzen in Alkoholen: IMU) im Standzylinder verblieben wäre, was die Ausgangs-Konzentration stark verfälscht hätte.

### 8.3.2 Reduktive Aminierung an der kontinuierlichen Anlage

#### 8.3.2.1 Standard-Arbeitsvorschrift

In einer 4 L-Vorratsflasche werden 504,4 g Isomaltulose (1,40 mol) ( $MG [C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O] = 360,31 \text{ g mol}^{-1}$ ) in 1,87 l Wasser und 1,87 l 2-Propanol gelöst; in einer weiteren 4 L-Vorratsflasche werden 173,0 g (0,93 mol) n-Dodecylamin ( $MG [C_{12}H_{27}N] = 185,36 \text{ g mol}^{-1}$ ) in 1,97 l Wasser und 1,97 l 2-Propanol gelöst. Die durch den Mischungsvorgang entstehenden Gasblasen werden durch eine 15-minütige Entgasung im Ultraschallbad entfernt. Die Vorratsflaschen werden anschließend auf den Waagen platziert, der obere Gasraum in den Flaschen mit Stickstoff gespült und mit einem Vordruck von 1 bar Stickstoff beaufschlagt. Nach Einwaage des Katalysator direkt in den leeren Reaktor (10,0 g Pd/C, feucht) werden 100 ml Lösungsmittel (Wasser / 2-Propanol, 1 L L<sup>-1</sup>) dazugegeben.

Der Reaktor wird nach dem zügigen Einbau in die Hydrieranlage, zunächst dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff unter stetiger Erhöhung des Druckes gespült, bis er schließlich mit dem angestrebten Reaktionsdruck (150 bar) beaufschlagt wird. Nachdem der Rührer und die Reaktorheizung eingeschaltet sind, vollzieht sich die weitere Versuchsdurchführung am Computer. Zum Anfahren der Anlage wird zunächst der Alarm ausgeschaltet und die Versuchsparameter eingestellt. Hier können die Massenströme der Edukt-Pumpen, die Grenzwerte für Temperatur und Druck und ein Dateiname für die Messdatenerfassung vorgegeben werden. Nachdem die Waagen tariert sind, können die Edukt-pumpen angeschaltet und durch PID-Regler auf ihren Betriebspunkt gefahren werden. Anschließend kann auch das Regelventil am Reaktorausgang seine Funktion übernehmen. Nach wenigen Minuten haben die Regelstrecken die gewünschten Betriebsbereiche erreicht und die Alarmfunktion kann zugeschaltet werden, so dass die Anlage automatisiert läuft.

#### 8.3.2.2 Wechsel der Vorratsflaschen

Zum Wechsel der Vorratsflaschen mit Eduktlösung bei der Langzeitmessung oder zum Wechsel zwischen Reaktions- und Spüllösung werden zunächst Alarmfunktion sowie die Edukt-Pumpen ausgeschaltet und das Regelventil am Reaktorausgang geschlossen. Die Vorratsflaschen werden durch Schließen der Ausgangshähne vom Reaktorsystem getrennt und auf Atmosphärendruck entspannt. Nach Wechsel der Vorratsflaschen wird wiederum der obere Gasraum in den Flaschen mit Stickstoff gespült und mit einem Vordruck von 1 bar Stickstoff beaufschlagt. Die Zuleitungen von den Vorratsflaschen zu den Förderpumpen werden wieder geöffnet, sämtliche Waagen werden neu tariert und die Anlage entsprechend der in Abschnitt geschilderten Vorschrift wieder angefahren.

### 8.3.2.3 Füllstandskontrolle

Aufgrund der vergleichsweise kleinen Reaktorabmessungen und des hohen Betriebsdruckes war eine direkte Messung des Füllstands im Reaktor durch Mess-Sonden (kapazitiv, induktiv o.ä.) praktisch nicht zu realisieren. Bereits bei der ursprünglichen Konzipierung der Anlage sollte der Füllstand daher indirekt über eine Bilanz zwischen hineingeförderter Masse und abgelassener Masse (erhältlich über die Waagen der Edukt- und Produktbehälter) erfolgen. Die Steuerungs-Software regelt dementsprechend die Pumpen und das Auslassventil nach folgenden Kriterien:

Oberste Priorität hat die Einhaltung der eingestellten Sollwerte für die Edukt-Massenströme  $\dot{m}_{\text{Eingang, soll}}$ . Dazu werden die Massendifferenzen beider Edukt-Waagen innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls (3s) bestimmt und die Drehzahl der jeweiligen Pumpe dementsprechend geregelt. Auf der nächsten „Rangstufe“ stellt der tatsächlich in den Reaktor hineingeförderte Massenstrom  $\dot{m}_{\text{Eingang, ist}}$  nun den Sollwert für den Ausgangsstrom  $\dot{m}_{\text{Ausgang, soll}}$  dar. Über die Stellung des Regelventils wird der Ausgangsstrom so geregelt, dass  $\dot{m}_{\text{Eingang, ist}} = \dot{m}_{\text{Ausgang, ist}}$  und die Summe der Massenströme somit gleich Null ist. Dies ermöglicht beispielsweise auch ein Einhalten des Füllstandes beim Ausfall einer oder beider Edukt-Pumpen. Um eine Überbefüllung des Reaktors, z. B. bei einer Verstopfung der Auslass-Leitung zu verhindern, existiert ein variabel einzugebender oberer Grenzwert für den errechneten Füllstand im Reaktor. Wird dieser erreicht, schalten sich die Pumpen ab.

Durch die im Folgenden geschilderten Faktoren kann es jedoch erfahrungsgemäß zu teilweise drastischen Differenzen zwischen berechnetem und tatsächlichem Füllstand kommen.

### **(1) Probenahme**

Eine Hauptfehlerquelle stellt die Probenahme dar. Die bei einer üblichen Probe dem Reaktor entnommene Masse (entnommenes Volumen: ca. 1,5 mL zum Spülen der Probenahmeleitung und ca. 0,5 mL Probe) fließt nicht in die Bilanzierung des Füllstands ein. Bei täglich 4 Proben kommt man auf einen „Verlust“ von ca.  $8 \text{ g d}^{-1}$ . Da das Reaktionsvolumen bei den meisten Versuchen 100 mL beträgt, bedeutet dies eine erhebliche Abnahme von  $V_R$  und damit auch  $\langle \tau \rangle$  um ca. 6-10 % (abhängig vom tatsächlich entnommenen Volumen und von der Dichte der Reaktions-Lösung). Durch manuelle Erhöhung des Füllstands um ca.  $8 \text{ g d}^{-1}$  kann dieser Fehler zwar reduziert werden, aber erfahrungsgemäß kommt es durch diese manuelle Korrektur über einen längeren Zeitraum ( $>3\text{-}4 \text{ d}$ ) häufig zu einem „Drift“ des Füllstands nach oben oder unten. Bei den Langzeitversuchen ist daher ein regelmäßiges Öffnen des Reaktors ca. einmal pro Woche zur visuellen Kontrolle des Füllstandes unumgänglich.

Dazu wird zunächst die Alarmfunktion ausgeschaltet und der Reaktor auf etwa  $50^\circ\text{C}$  abgekühlt. Ist dies erfolgt, werden die Förderpumpen ausgeschaltet, die Verbindung zu den Vorratsflaschen mit Eduktlösung geschlossen und der Reaktor vorsichtig auf Umgebungsdruck entspannt. Nach dreimaligem Spülen des Reaktors mit Stickstoff kann dieser geöffnet und ein zu niedriger Füllstand gegebenenfalls durch Auffüllen mit Lösungsmittel ausgeglichen werden. Der Wiederanfahrprozess entspricht dem Vorgehen beim Start der Messung (Abschnitt 8.3.2.1).

### **(2) Verdunstung aus der Produkt-Flasche**

Die Löslichkeit von Wasserstoff in 2-Propanol/Wasser ( $1 \text{ L L}^{-1}$ ) bei 150 bar und  $50^\circ\text{C}$  beträgt ca.  $6,2 \text{ L L}^{-1}$ . gegenüber praktisch  $0 \text{ L L}^{-1}$  bei Normaldruck. Daher muss die Produkt-Flasche selbstverständlich gegenüber der Atmosphäre offen sein, da bei der zweistufigen Entspannung der Reaktions-Lösung von 150 bar auf Normaldruck unter Standard-Bedingungen ( $\dot{V} \approx 0,8 \text{ mL min}^{-1}$ ) etwa 300 mL  $\text{H}_2$  pro Stunde austreten.

Ursprünglich wurde ein Ansaugrohr der Laborabluft bis unmittelbar über die Auslassöffnung des Produktbehälters geführt. Der Austrag an Lösungsmittel durch den Abgasstrom wurde vernachlässigt.

Bei Verwendung von 2-Propanol oder Methanol als Lösungsmittel-Bestandteil entsteht durch die Sättigungs-Konzentration von ca.  $120 \text{ g}_{\text{Alkohol}} \text{ m}_{\text{Gas}}^{-3}$  bei  $20^\circ\text{C}$  über den Abgasstroms bereits ein Verlust von  $0,8 \text{ g}_{\text{Alkohol}} \text{ d}^{-1}$ . Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel (Cyclohexan, MTBE, THF) weisen noch höhere Gas-Sättigungskonzentrationen auf (Cyclohexan: ca.  $360 \text{ g m}^{-3}$ , MTBE: ca.  $860 \text{ g m}^{-3}$ , THF: ca.  $560 \text{ g m}^{-3}$ ), was insbesondere bei langen Laufzeiten zu großen Fehlern führen kann, da dieser Masseverlust auf der Produkt-Waage in die Füllstandsbilanzierung nicht eingeht. Daher wurde ein Kühler mit Kondensat-Rückführung in die Abgasleitung eingebaut, der abhängig vom Lösungsmittel-Gemisch bei ca.  $-6$  bis  $+4^\circ\text{C}$  betrieben wurde.

### (3) Weitere Effekte

Der Anfangsfüllstand von 100 mL entsteht durch druckloses Befüllen des kalten Reaktors mit Lösungsmittel (2-Propanol/Wasser  $1 \text{ L L}^{-1}$ ). Es lässt sich nur schwer abschätzen, welche Volumenänderungen durch das Erwärmen auf  $75^\circ\text{C}$ , durch die Beaufschlagung mit 150 bar und durch Dichteänderungen aufgrund der an der Reaktion beteiligten Stoffe im Lösungsmittel entstehen. Aus der Literatur ließen sich die in Tab. 8-1 aufgeführten Dichtewerte ermitteln.

Tab. 8-1: Dichten des verwendeten Lösungsmittel-Gemischs unter verschiedenen Bedingungen.

Flüssigkeit	$\rho_{20^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}}$ $/\text{g cm}^{-3}$	$\rho_{75^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}}$ $/\text{g cm}^{-3}$	$\rho_{75^\circ\text{C}, 150 \text{ bar}}$ $/\text{g cm}^{-3}$	Volumenänderung für $V_0 (20^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = 0,100 \text{ L}$
Wasser	0,997	0,975	0,981	2,28, bzw. 1,60 %
2-Propanol	0,785	0,741	-	5,94 %
2-Propanol / Wasser ( $1 \text{ L L}^{-1}$ )	0,922	0,883	-	4,36 %

Für reines Wasser existieren umfangreiche Datentabellen. Demnach beträgt die Dichte von Wasser bei 1 bar und 25 °C  $0,997 \text{ g cm}^{-3}$  und bei 150 bar und 75 °C  $0,981 \text{ g cm}^{-3}$ . Gemessen am Anfangsfüllstand von 100 mL beträgt der Füllstand unter Reaktionsbedingungen demnach 102 mL, was einer Zunahme um 2 % entspricht. Für 2-Propanol beträgt die Volumenzunahme unter gleichen Bedingungen ca. 6 %.

#### **(4) Sicherheit**

Die Automatisierung mit Hilfe des PCs bietet auch den Vorteil einer Realisierung hoher Sicherheitsanforderungen, denn es können alle relevanten Messwerte überwacht und bei einer Grenzwertüber- oder -unterschreitung entsprechende Maßnahmen getroffen werden. Die kontinuierliche Hydrieranlage ist mit einem zweistufigen Alarmsystem ausgerüstet, welches in der ersten Stufe zu einer optischen und akustischen Alarmmeldung angeregt wird, während in der zweiten Stufe die Anlage abgeschaltet wird, d. h. alle Pumpen werden ausgeschaltet und das Regelventil wird geschlossen. Die erste Alarmstufe wird aktiviert, wenn Temperaturen, Druckluft oder Füllstand ihren definierten Bereich verlassen, die Abschaltung der Anlage erfolgt bei einem Druckanstieg über 200 bar oder einem Stromausfall.

## **8.4 Hochleistungsflüssigchromatographie**

Neben der bereits in vorangegangenen Arbeiten geschilderten Reversed Phase-HPLC zur Bestimmung von aminierten Produkten und n-Dodecylamin stand für diese Arbeit auch zeitweise eine Ionenausschluss-HPLC zur Bestimmung von Zuckern und Zuckersäuren zur Verfügung. Es stellte sich heraus, dass sich mit gewissen Einschränkungen auch Zuckeralkohole zuverlässig quantitativ bestimmt werden konnten. Es ist jedoch anzumerken, dass die Stationäre Phase dieser HPLC nicht mit Blick auf das hier vorliegende Trennproblem gewählt wurde.

Parameter wie Eluent, Flussrate und Säulentemperatur konnten ebenfalls nicht auf die optimale Trennung von Zuckern und Zuckeralkoholen hin optimiert werden, da diese HPLC überwiegend für andere Aufgaben genutzt wurde.

#### 8.4.1 Aufbau der RP-HPLC

Die Reversed Phase-HPLC-Anlage baut sich aus den in Tab. 8-2 zusammengefassten Einzelkomponenten auf. Die Temperierung der Säule und des Refraktometers (40 °C) erfolgte mit Hilfe zweier Umlaufthermostaten (Julabo HC 5).

Tab. 8-2: Komponenten der RP-HPLC-Anlage.

Gerät	Hersteller	Typ / Spezifikation
HPLC-Pumpe (isokratisch)	Knauer GmbH, Berlin	Doppelkolbenpumpe 364.00
Autosampler	Spark Holland B.V., Emmen (NL)	Basic Marathon
Injektionsventil	Rheodyne	7010
Probenschleife	CS Chromatographie Service GmbH	50 µL
Trennsäule	Hersteller: Rockland Technologies Inc (USA) Lieferant: Axel Semrau GmbH, Sprockhövel.	Zorbax SB C18 Säule, Länge 250 mm, ID 4,6 mm
RI-Detektor	Knauer GmbH, Berlin	Refraktometer 90.54
A/D-Wandler als PC-Einsteckkarte	Varian Deutschland GmbH, Darmstadt	
Software zur Datenerfassung	Varian Deutschland GmbH, Darmstadt	Star Workstation 5.31

#### 8.4.2 Aufbau der Ionenausschluss-HPLC

Die Ionenausschluss-HPLC-Anlage baut sich aus den in Tab. 8-3 zusammengefassten Einzelkomponenten auf. Die Anlage ist bei Hirth eingehend beschrieben [123].



Tab. 8-3: Komponenten der Ionenausschluss-HPLC-Anlage.

Gerät	Hersteller	Typ / Spezifikation
HPLC-Pumpe (isokratisch)	Varian Deutschland GmbH, Darmstadt	Pro Star 210
Entgaser	Varian Deutschland GmbH, Darmstadt	
Autosampler	Spark Holland B.V., Emmen (NL)	Marathon
Injektionsventil	Rheodyne	7010
Probenschleife	CS Chromatographie Service GmbH	20 µL
Trennsäule	Interaction Chromatography Inc (USA)	ION-300 H <sup>+</sup>
RI-Detektor	Varian Deutschland GmbH, Darmstadt	Pro Star 350 RI
A/D-Wandler als PC-Einsteckkarte	Varian Deutschland GmbH, Darmstadt	
Software zur Datenerfassung	Varian Deutschland GmbH, Darmstadt	Star Workstation 5.31

### 8.4.3 Eluenten

#### 8.4.3.1 Eluent für die RP-HPLC

Für den Phosphatpuffer werden 6,66 g Kaliumdihydrogenphosphat in 1 l bidest. Wasser unter Rühren gelöst. Diese Lösung wird mit 7 ml Triethylamin versetzt und mit Phosphorsäure auf pH 3 eingestellt. Der Phosphatpuffer wird mit 800 ml Acetonitril und 200 ml Methanol vermischt und anschließend im Ultraschallbad 15 min entgast.

#### 8.4.3.2 Eluent für die Ionenausschluss-HPLC

50 mL 0,1 M Schwefelsäure werden in einem 2500 mL-Messkolben vorgelegt und bis zur Eichmarkierung mit bidest. Wasser aufgefüllt. Ein Entgasen ist nicht notwendig, da die HPLC-Anlage über einen automatischen Entgaser verfügt.

### 8.4.4 Messfehler

Die Reproduzierbarkeit der Messungen, bzw. der Fehler  $\Delta x$  wurde bei jeder Kalibrierung bestimmt. Dazu wird der Quotient  $\Delta x_j$  von Stichproben-Standardabweichung zu Peakflächenmittelwert errechnet (Gl. 7-1), der zu jeder Konzentration  $j$  der Kalibrierung über die ermittelten Peakflächenwerte bestimmt werden kann. Anschließend erfolgt die Bestimmung des Messfehlers  $\Delta x$  durch Mittelung über die einzelnen Quotienten  $\Delta x_j$  (Gl. 7-2). Daraus ergeben sich gemittelte relative Fehler von 1 % für IMU/IMO und IM, 2 % für DGA, GLU, FRU, GLA und GLC, 3 % für DA und 5 % für DIA<sub>S</sub>-1. Es ist jedoch anzumerken, dass bei Konzentrationen  $< 0,05 \text{ mg ml}^{-1}$  der relative Fehler bis zu 8 % betragen kann, da bei geringen Peakhöhen das Signal/Rauschen-Verhältnis deutlich schlechter ist.

$$\Delta x_j = \frac{S}{\bar{F}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (F_i - \bar{F})^2}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i}$$

$$\Delta x = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \Delta x_j$$

$\Delta x_j$ : Quotient der Konzentration  $j$

$\Delta x$ : Meßfehler

$S$ : Stichproben-Standardabweichung

$\bar{F}$ : Mittelwert der ermittelten Peakflächen  
der Konzentration  $j$

$F_i$ : Peakflächenwert

$n$ : Anzahl der Peakflächenwerte pro  
Konzentration

$m$ : Anzahl der gemessenen  
Konzentrationen pro Kalibrierung

### 8.4.5 Probenvorbereitung

Die über das Dosierventil entnommenen Proben werden membranfiltriert (Typ HVLP 01300, Fa. Millipore), um evtl. mit ausgetretene Katalysatorpartikel abzutrennen. Anschließend wird die Probe mit dem Eluenten entsprechend den Erfordernissen verdünnt (1/5 bis max. 1/100) und unmittelbar analysiert oder bis zu 24 h im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Proben für die Ionenausschluss-Chromatographie werden nach dem Verdünnen mit  $100 \text{ mg mL}^{-1}$  Kationenaustauscher (Amberlite® IR-120) versetzt und 30 min gerührt, um eine Kontamination der Säule mit Schwermetallionen oder basischen Substanzen zu verhindern.

## 8.5 Katalysatoren

### Standardkatalysator:

Alle Prozentangaben erfolgen in  
Gewichtsprozent

#### **Palladiumkatalysator K-0239 (Pd/C I)**

W. C. Heraeus GmbH, Hanau

Form:	Pulver, wasserfeucht
Charge:	310798
Edelmetallgehalt:	5 % Pd
Wassergehalt:	50 %
Trägertyp:	Aktivkohle Da 32/4
spez. Oberfläche:	$1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Porenvolumen:	$1,66 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Partikelgröße:	> 80 $\mu\text{g}$ max. 10 %
Schüttdichte:	$200 \text{ g l (Kat.)}^{-1}$
Edelmetalloberfläche:	$13,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

### Katalysatorträgervariation:

#### **Palladiumkatalysator K-0201 S (Pd/C II)**

ChemPur GmbH, Karlsruhe

Form:	Pulver, trocken
Charge:	M-246/95
Edelmetallgehalt:	5 % Pd
Wassergehalt:	< 3 %
Trägertyp:	Aktivkohle Da 32/4
spez. Oberfläche:	$1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Porenvolumen:	$2,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Partikelgröße:	> 80 $\mu\text{g}$ max. 10 %
Schüttdichte:	$200 \text{ g l (Kat.)}^{-1}$
spez. Pd-Oberfläche:	$9,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

#### **Palladiumkatalysator K-0209 (Pd/C III)**

ChemPur GmbH, Karlsruhe

Form:	Pulver, trocken
Edelmetallgehalt:	5 % Pd
Wassergehalt:	$\leq 2 \%$
Trägertyp:	Aktivkohle Da 69/3
spez. Oberfläche:	$700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Porenvolumen:	$0,83 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Partikelgröße:	> 80 $\mu\text{g}$ max. 10 %
Schüttdichte:	$500 \text{ g l (Kat.)}^{-1}$
spez. Pd-Oberfläche:	$8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

**Palladiumkatalysator K-0219 (Pd/C IV)**

ChemPur GmbH, Karlsruhe

Form:	Pulver, trocken
Edelmetallgehalt:	5 % Pd
Wassergehalt:	< 3 %
Trägertyp:	Aktivkohle Da 13/4
spez. Oberfläche:	1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen:	1,65 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	> 80 µg max. 10 %
Schüttdichte:	330 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	13,6 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

**Palladiumkatalysator K-0227 (Pd/C V)**

ChemPur GmbH, Karlsruhe

Form:	Pulver, wasserfeucht
Charge:	11098
Edelmetallgehalt:	5 % Pd
Wassergehalt:	50 %
Trägertyp:	Aktivkohle Da 32/3
spez. Oberfläche:	1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen:	1,66 - 1,84 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	> 80 µg max. 10 %
Schüttdichte:	320 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	10 – 13,5 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

**Palladiumkatalysator K-0203 (Pd/C VI)**

ChemPur GmbH, Karlsruhe

Form:	Pulver, wasserfeucht
Charge:	10299
Edelmetallgehalt:	5 % Pd
Wassergehalt:	50 %
Trägertyp:	Aktivkohle Da 32/6
spez. Oberfläche:	1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen:	1,84 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	> 80 µg max. 10 %
Schüttdichte:	320 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	11,1 – 12,2 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

**Palladiumkatalysator K-0235 (Pd-Pt/C)**

ChemPur GmbH, Karlsruhe

Form:	Pulver, trocken
Charge:	51297
Edelmetallgehalt:	4 % Pd, 1 % Pt
Wassergehalt:	< 3 %
Trägertyp:	Aktivkohle Da 32/3
spez. Oberfläche:	1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen:	1,66 - 1,84 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	> 80 µg max. 10 %
Schüttdichte:	320 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	9,2 – 13,3 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

**Palladiumkatalysator K-0205 (Pd/BaSO<sub>4</sub>)**

ChemPur GmbH, Karlsruhe

Form:	Pulver, trocken
Charge:	301194
Edelmetallgehalt:	5 % Pd
Wassergehalt:	< 2 %
Trägertyp:	BaSO <sub>4</sub>
spez. Oberfläche:	20 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	< 500 µm
Schüttdichte:	650 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	5 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

**Palladiumkatalysator K-0235 (Pd/CaCO<sub>3</sub>)**

ChemPur GmbH, Karlsruhe

Form:	Pulver, trocken
Edelmetallgehalt:	5 % Pd
Wassergehalt:	< 2 %
Trägertyp:	CaCO <sub>3</sub> Ra 8/1
spez. Oberfläche:	5 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen:	1,18 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	< 100 µm
Schüttdichte:	550 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	3 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

**Palladiumkatalysator K-0250 (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I)**

ChemPur GmbH, Karlsruhe

Form:	Pulver, trocken
Edelmetallgehalt:	5 % Pd
Wassergehalt:	< 3 %
Trägertyp:	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ba 2/10
spez. Oberfläche:	10 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen:	0,85 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	> 90 µg max. 15 %
Schüttdichte:	900 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	5 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

**Palladiumkatalysator K-0251 (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II)**

ChemPur GmbH, Karlsruhe

Form:	Pulver, wasserfeucht
Edelmetallgehalt:	5 % Pd
Wassergehalt:	< 3 %
Trägertyp:	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ba 60/2
spez. Oberfläche:	150 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen:	1,07 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	> 90 µg max. 15 %
Schüttdichte:	750 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	8 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

Variation des Edelmetallanteils:**Palladiumkatalysator K-0203 (Pd/C X)**

W. C. Heraeus GmbH, Hanau

Form:	Pulver, wasserfeucht
Charge:	99262
Edelmetallgehalt:	5 % Pd
Wassergehalt:	47 %
Trägertyp:	Aktivkohle Da 32/3
spez. Oberfläche:	1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen:	1,66 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	> 80 µg max. 10 %
Schüttdichte:	330 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	13,2 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

**Palladiumkatalysator K-0203 (Pd/C XI)**

W. C. Heraeus GmbH, Hanau

Form:	Pulver, wasserfeucht
Charge:	99263
Edelmetallgehalt:	1 % Pd
Wassergehalt:	49 %
Trägertyp:	Aktivkohle Da 32/3
spez. Oberfläche:	1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen:	1,66 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	> 80 µg max. 10 %
Schüttdichte:	330 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	2,5 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

**Palladiumkatalysator K-0203 (Pd/C XII)**

W. C. Heraeus GmbH, Hanau

Form:	Pulver, wasserfeucht
Charge:	99264
Edelmetallgehalt:	0,5 % Pd
Wassergehalt:	44 %
Trägertyp:	Aktivkohle Da 32/3
spez. Oberfläche:	1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen:	1,66 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	> 80 µg max. 10 %
Schüttdichte:	330 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	1,1 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

**Palladiumkatalysator K-0203 (Pd/C XIII)**

W. C. Heraeus GmbH, Hanau

Form:	Pulver, wasserfeucht
Charge:	99266
Edelmetallgehalt:	0,1 % Pd
Wassergehalt:	45 %
Trägertyp:	Aktivkohle Da 32/3
spez. Oberfläche:	1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen:	1,66 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Partikelgröße:	> 80 µg max. 10 %
Schüttdichte:	330 g l (Kat.) <sup>-1</sup>
spez. Pd-Oberfläche:	0,1 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

weitere Katalysatoren:**Palladiumkatalysator (Pd/C VII)**

von der Südzucker AG bereitgestelltes Katalysatormuster

Form: Kugeln  
Edelmetallgehalt: 5 % Pd  
Trägertyp: Aktivkohle

**Palladiumkatalysator (Pd/C VIII)**

von der Südzucker AG bereitgestelltes Katalysatormuster

Form: Extrudat  
Edelmetallgehalt: 5 % Pd  
Trägertyp: Aktivkohle

**Palladiumkatalysator (Pd/C IX)**

von der Südzucker AG bereitgestelltes Katalysatormuster

Form: Extrudat  
Edelmetallgehalt: 5 % Pd  
Trägertyp: Aktivkohle

**Palladiumkatalysator (Pd/ZrO<sub>2</sub>)**

von der Südzucker AG bereitgestelltes Katalysatormuster

Form: Extrudat  
Edelmetallgehalt: 1 % Pd  
Trägertyp: Zirkondioxid

**Rutheniumkatalysator (Ru/C I)**

von der Südzucker AG bereitgestelltes Katalysatormuster

Form: Extrudat  
Edelmetallgehalt: 3 % Ru  
Trägertyp: Aktivkohle

**Rutheniumkatalysator (Ru/C II)**

von der Südzucker AG bereitgestelltes Katalysatormuster

Form: Extrudat  
Edelmetallgehalt: 0,8 % Ru  
Trägertyp: Aktivkohle

**Raney-Nickel-Katalysator (Mo-dotiert) (Ra-Ni)**

von der Südzucker AG bereitgestelltes Katalysatormuster

Form: Pulver unter Wasser, aktiviert  
Ni-Gehalt: > 90 %  
Al-Gehalt: ≤ 6,5 %  
Schüttdichte: 1500 g L<sup>-1</sup>

## 8.6 Chemikalien und Hilfsstoffe

### Chemikalien für die reduktive Aminierung:

Isomaltulose, Palatinose®	Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt
Isomaltose Re II 46	Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt
n-Dodecylamin, Gehalt >98 %	Fluka Chemikalien, Neu-Ulm
Lösungsmittel:	
2-Propanol, chemisch rein	Riedel-de-Haen AG, Seelze
Wasser, vollentsalzt	

### Gase:

Wasserstoff 5.0	Linde AG, Höllriegelskreuth
Stickstoff 5.0	Linde AG, Höllriegelskreuth

### HPLC-Eluent:

Acetonitril, HPLC	ACROS CHIMICA N.V., Geel (B)
Methanol, HPLC	ACROS CHIMICA N.V., Geel (B)
Triethylamin, 99 %:	ACROS CHIMICA N.V., Geel (B)
Kaliumhydrogenphosphat, p.A.	ACROS CHIMICA N.V., Geel (B)
Phosphorsäure, reinst, min. 85 %	E. Merck KG, Darmstadt
N-n-Dodecyl-isomaltamin-1, Produktmuster 96/G48	Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt
N-n-Dodecylglucamin-1, Standard	Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt
Wasser, bidestilliert	TU Darmstadt, Inst. f. Biochemie
Wasser, deionisiert	TU Darmstadt, Inst. f. Org. Chemie

## 8.7 Geräteliste

### Allgemein:

Kryostat, HS 90 W:	Huber Kältetechnik GmbH, Offenburg
Labor-pH-Meter CG 841:	Schott-Geräte GmbH, Hofheim a. Ts.
Orlita Dosierpumpen MhS 15/5	Orlita Dosiertechnik, Giessen
Orlita Membranpumpe MfS 30/12	Orlita Dosiertechnik, Giessen
Reco Kleinstregelventil 1/4" PN 325	Regler & Verfahrens GmbH, Bremen
Sartorius Präzisionswaagen LC 6201S	Sartorius, Göttingen
Umlaufthermostaten Julabo HC 5	Julabo

### Installation:

Verschraubungen, Ventile, Hähne, Fittings, Thermoschläuche und Schlauchkupplungen	Hersteller: Swagelok Inc. (USA) Lieferant: Fa. B.E.S.T., Aschaffenburg
--	---

### UV-VIS-Messungen:

PE LAMBDA 16	Perkin-Elmer Corp., Norwalk (USA)
--------------	-----------------------------------

## 8.8 Mathematica-Protokolle

### 8.8.1 Kontinuierlich betriebener idealer Rührkessel (stationär)

<< Graphics`

(\*Katalysator - Einwaage\*)

mKat = 5.0

(\*Geschwindigkeitskonstanten\*)

(\*LdBAvE - Umlagerung\*)

k1 = 4.5

k1a = 5.25

klso = k1/k1a



(\*Hydrierung von IMU + IMO zum Isomalt\*)

$$k_{IM} = 2.0$$

$$k_2 = k_{IM} \cdot m_{Kat}$$

(\*Osylamin - Bildung\*)

$$k_3 = 200$$

$$k_{3a} = 100$$

(\*Hydrierung des Isomalosylamins zum DIA - 1\*)

$$k_{DIA} = 2.0$$

$$k_4 = k_{DIA} \cdot m_{Kat}$$

(\*Fragmentierung\*)

$$k_5 = 2.0$$

(\*Hydrierung der Fragmente zu Zuckeralkoholen\*)

$$k_6 = k_2 \cdot 2.5$$

(\*Osylamin - Bildung\*)

$$k_7 = k_3$$

$$k_{7a} = k_{3a}$$

(\*Hydrierung der Fragment - Osylamine zu aminierten Fragmenten\*)

$$k_8 = k_4 \cdot 2.5$$

(\*Maillard - Reaktion\*)

$$k_M = 0.000725$$

$$k_{M2} = 22.50 \cdot k_M$$

(\*Feed - Konzentrationen\*)

$$c_{IMU0} = 175; c_{OSY20} = 0; c_{ED0} = 0; c_{IMO0} = 0; c_{OSY10} = 0; c_{DIA10} = 0; c_{Frag0} = 0; c_{OSY20} = 0; c_{HydFrag0} = 0; c_{AmFrag0} = 0; c_{IM0} = 0; c_{M0} = 0; c_{DA0} = 117;$$

(\*Verweilzeit\*)

$$\tau = 2.05;$$

$$t_R = 1/\tau;$$

(\*Gleichungssystem\*)

$$dc_{IMU} = ((c_{IMU0} - c_{IMU}[t]) \cdot t_R) - k_1 \cdot c_{IMU}[t] + k_{1a} \cdot c_{IMO}[t] - k_5 \cdot c_{IMU}[t] - k_2 \cdot c_{IMU}[t] - k_M \cdot c_{DA}[t] \cdot c_{IMU}[t];$$

$$dc_{IMO} = ((c_{IMO0} - c_{IMO}[t]) \cdot t_R) + k_1 \cdot c_{IMU}[t] - k_{1a} \cdot c_{IMO}[t] - k_3 \cdot c_{IMO}[t] \cdot c_{DA}[t] + k_{3a} \cdot c_{OSY1}[t] - k_5 \cdot c_{IMO}[t] - k_2 \cdot c_{IMO}[t] - k_M \cdot c_{DA}[t] \cdot c_{IMO}[t];$$

$$dc_{OSY1} = ((c_{OSY10} - c_{OSY1}[t]) \cdot t_R) + k_3 \cdot c_{DA}[t] \cdot c_{IMO}[t] - k_{3a} \cdot c_{OSY1}[t] - k_4 \cdot c_{OSY1}[t] - k_M \cdot c_{DA}[t] \cdot c_{OSY1}[t];$$

$$dc_{DIA1} = ((c_{DIA10} - c_{DIA1}[t]) \cdot t_R) + k_4 \cdot c_{OSY1}[t];$$

```

dcIM = ((cIM0 - cIM[t])*tR) + k2*(cIMU[t] + cIMO[t]);
dcFrag = ((cFrag0 - cFrag[t])*tR) + k5*(cIMU[t] + cIMO[t]) - k7*cFrag[t]*cDA[t] + k7a*cOSY2[t] -
k6*cFrag[t] - kM2*cFrag[t]*cDA[t];
dcOSY2 = ((cOSY20 - cOSY2[t])*tR) + k7*cDA[t]*cFrag[t] - k7a*cOSY2[t] - k8*cOSY2[t] -
kM2*cDA[t]*cOSY2[t];
dcAmFrag = ((cAmFrag0 - cAmFrag[t])*tR) + k8*cOSY2[t];
dcHydFrag = ((cHydFrag0 - cHydFrag[t])*tR) + k6*cFrag[t];
dcDA = ((cDA0 - cDA[t])*tR) - k3*cDA[t]*cIMO[t] + k3a*cOSY1[t] - k7*cFrag[t]*cDA[t] +
k7a*cOSY2[t] - kM*cDA[t]*(cIMU[t] + cIMO[t] + cOSY1[t]) - kM2*cDA[t]*(cFrag[t] + cOSY2[t]);
dcM = ((cM0 - cM[t])*tR) + kM*cDA[t]*(cIMU[t] + cIMO[t] + cOSY1[t]) + kM2*cDA[t]*(cFrag[t] +
cOSY2[t]);

```

```

solt = NDSolve[{cIMU'[t] == dcIMU, cIMU[0] == 175, cIMO'[t] == dcIMO, cIMO[0] == 0, cOSY1'[t] ==
dcOSY1, cOSY1[0] == 0, cDIA1'[t] == dcDIA1, cDIA1[0] == 0, cIM'[t] == dcIM, cIM[0] == 0, cFrag'[t]
== dcFrag, cFrag[0] == 0, cOSY2'[t] == dcOSY2, cOSY2[0] == 0, cAmFrag'[t] == dcAmFrag,
cAmFrag[0] == 0, cHydFrag'[t] == dcHydFrag, cHydFrag[0] == 0, cDA'[t] == dcDA, cDA[0] == 117,
cM'[t] == dcM, cM[0] == 0}, {cIMU, cIMO, cIM, cOSY1, cDIA1, cFrag, cOSY2, cAmFrag, cHydFrag,
cDA, cM}, {t, 0, 10, 0.01}];

```

(\*Auftragung der Konzentrationen gegen die Laufzeit\*)

```
sim = Plot[
```

```

Evaluate[{cIMU[t] /. solt, cIMO[t] /. solt, cOSY1[t] /. solt, cDIA1[t] /. solt, cIM[t] /. solt, cFrag[t] /. solt,
cOSY2[t] /. solt, cAmFrag[t] /. solt, cHydFrag[t] /. solt, cDA[t] /. solt, cM[t] /. solt}, {t, 0, 4}],

```

```
PlotStyle ->
```

```

{{Thickness[.006], RGBColor[.5, .5, .5]}, {Thickness[.004], RGBColor[1, 0, 0]}, {Dashing[.05, .05]},
Thickness[.004], RGBColor[.5, .5, 0]}, {Thickness[.008], RGBColor[0, 1, 1]}, {Thickness[.002],
RGBColor[0, 0, 1]}, {Dashing[.07, .07]}, Thickness[.004], RGBColor[0, .5, .5]}, {Dashing[.025,
.025]}, Thickness[.004], RGBColor[.3, .3, 0]}, {Thickness[.006], RGBColor[0.3, 0, 0.3]},
{Thickness[.002], RGBColor[0.3, 0.3, 0]}, {Thickness[.006], RGBColor[.5, 0, .5]}, {Dashing[.025,
.025]}, Thickness[.004], RGBColor[0, 1, 0]}};

```

```
AxesLabel -> {"Zeit [h]", "Konzentration [mmol/l]"},
```

```
DefaultFont -> {"Arial", 12}, Frame -> True,
```

```
FrameLabel -> {"Zeit / h", "Konzentration / mmol/l", "", ""},
```

```
PlotRange -> {0, 180}]
```

(\*Erstellen der Wertetabelle in einer Text - Datei\*)

```
ctZeit = Table[Evaluate[{t /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];
```

```
ctIMU = Table[Evaluate[{cIMU[t] /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];
```

```

ctIMO = Table[Evaluate[{cIMO[t] /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];
ctOSY1 = Table[Evaluate[{cOSY1[t] /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];
ctDIA1 = Table[Evaluate[{cDIA1[t] /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];
ctIM = Table[Evaluate[{cIM[t] /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];
ctFrag = Table[Evaluate[{cFrag[t] /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];
ctOSY2 = Table[Evaluate[{cOSY2[t] /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];
ctAmFrag = Table[Evaluate[{cAmFrag[t] /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];
ctHydFrag = Table[Evaluate[{cHydFrag[t] /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];
ctDA = Table[Evaluate[{cDA[t] /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];
ctM = Table[Evaluate[{cM[t] /. solt}], {t, 0, 10, 0.1}];

```

```

Put[Table[{Flatten[ctZeit], Flatten[ctIMU], Flatten[ctIMO], Flatten[ctOSY1], Flatten[ctDIA1],
Flatten[ctIM], Flatten[ctFrag], Flatten[ctOSY2], Flatten[ctAmFrag], Flatten[ctHydFrag],
Flatten[ctDA], Flatten[ctM]}], "Konti_ohne_D"];

```

## 8.8.2 Diskontinuierlich betriebener idealer Rührkessel

(\*Katalysator - Einwaage\*)

mKat = 1.45

(\*Temp.-Faktor\*)

TF = 0.177

(\*Geschwindigkeitskonstanten\*)

(\*LdBAvE - Umlagerung\*)

k1 = 3.75\*TF

k1a = 4.25\*TF

klso = k1/k1a

(\*Hydrierung von IMU + IMO zum Isomalt\*)

k2 = 2\*TF\*mKat

(\*Osylamin - Bildung\*)

k3 = 200\*TF

k3a = 100\*TF

(\*Hydrierung des Isomalosylamins zum DIA - 1\*)

k4 = k2

(\*Fragmentierung\*)

k5 = 1.0\*TF

(\*Hydrierung der Fragmente zu Zuckeralkoholen\*)

$$k6 = k2 \cdot 2.5$$

(\*Osyamin - Bildung\*)

$$k7 = k3$$

$$k7a = k3a$$

(\*Hydrierung der Fragment - Osylamine zu aminierten Fragmenten\*)

$$k8 = k4 \cdot 1.0$$

(\*Maillard - Reaktion\*)

$$kM = 0.000725 \cdot TF$$

$$kM2 = 45 \cdot kM$$

(\*Gleichungssystem\*)

```
sol = NDSolve[{
  cIMU'[t] == -k1*cIMU[t] + k1a*cIMO[t] - k5*cIMU[t] - k2*cIMU[t] - kM*cDA[t]*cIMU[t],
  cIMO'[t] == k1*cIMU[t] - k1a*cIMO[t] - k3*cIMO[t]*cDA[t] + k3a*cOSY1[t] - k5*cIMO[t] - k2*cIMO[t] -
  kM*cDA[t]*cIMO[t],
  cOSY1'[t] == k3*cDA[t]*cIMO[t] - k3a*cOSY1[t] - k4*cOSY1[t] - kM*cDA[t]*cOSY1[t],
  cDIA'[t] == k4*cOSY1[t], cIM'[t] == k2*(cIMU[t] + cIMO[t]),
  cFrag'[t] == k5*(cIMU[t] + cIMO[t]) - k7*cFrag[t]*cDA[t] + k7a*cOSY2[t] - k6*cFrag[t] -
  kM2*cFrag[t]*cDA[t],
  cOSY2'[t] == k7*cDA[t]*cFrag[t] - k7a*cOSY2[t] - k8*cOSY2[t] - kM2*cDA[t]*cOSY2[t], cAmFrag'[t]
  == k8*cOSY2[t],
  cHydFrag'[t] == k6*cFrag[t],
  cDA'[t] == -k3*cDA[t]*cIMO[t] + k3a*cOSY1[t] - k7*cFrag[t]*cDA[t] + k7a*cOSY2[t] -
  kM*cDA[t]*(cIMU[t] + cIMO[t] + cOSY1[t]) - kM2*cDA[t]*(cFrag[t] + cOSY2[t]),
  cMaillard'[t] == kM*cDA[t]*(cIMU[t] + cIMO[t] + cOSY1[t]) + kM2*cDA[t]*(cFrag[t] + cOSY2[t]),
```

(\*Feed - Konzentrationen\*)

```
cIMU[0] == 266.6, cDA[0] == 178.1, cIMO[0] == 0, cOSY1[0] == 0, cDIA[0] == 0, cFrag[0] == 2,
cOSY2[0] == 0, cAmFrag[0] == 0, cHydFrag[0] == 5, cIM[0] == 0, cMaillard[0] == 0}, {cIMU, cIMO,
cOSY1, cDIA, cIM, cFrag, cOSY2, cAmFrag, cHydFrag, cDA, cMaillard}, {t, 0, 30}];
```

(\*Auftragung der Konzentrationen gegen die Laufzeit\*)

```
sim = Plot[
  Evaluate[{cIMU[t] /. sol, cIMO[t] /. sol, cOSY1[t] /. sol, cDIA[t] /. sol, cIM[t] /. sol, cFrag[t] /. sol,
  cOSY2[t] /. sol, cAmFrag[t] /. sol, cHydFrag[t] /. sol, cDA[t] /. sol, cMaillard[t] /. sol}, {t, 0, 30}],
  PlotStyle ->
  {{Thickness[.005], RGBColor[0, 0, 1]}, {Dashing[{.02, .02}], Thickness[.004], RGBColor[0, 0, 1]},
  {Dashing[{.02, .02}], Thickness[.002], RGBColor[.5, .25, .5]}, {Thickness[.004], RGBColor[.0, .0,
```

```

0.1]], {Thickness[.004], RGBColor[.5, .5, .75]}, {Thickness[.003], RGBColor[0.75, 0.5, 0.25]},
{Dashing[{.02, .02}], Thickness[.002], RGBColor[.5, .5, .5]}, {Thickness[.003], RGBColor[.95, .5,
.05]}, {Dashing[{.02, .04}], Thickness[.003], RGBColor[.12, .2, .92]}, {Thickness[.004], RGBColor[1,
0, 0]}, {Thickness[.005], RGBColor[0, 0, 0]}},
AxesLabel -> {"Zeit [h]", "Konzentration [mmol/l]"},
DefaultFont -> {"Arial", 12}, Frame -> True,
FrameLabel -> {"Zeit / h", "Konzentration / mmol/l", "", ""},
PlotRange -> {0, 150}}

```

(\*Erstellen der Wertetabelle in einer Text - Datei\*)

```

ctZeit = Table[Evaluate[{t /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];
ctIMU = Table[Evaluate[{cIMU[t] /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];
ctIMO = Table[Evaluate[{cIMO[t] /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];
ctOSY1 = Table[Evaluate[{cOSY1[t] /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];
ctDIA = Table[Evaluate[{cDIA[t] /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];
ctIM = Table[Evaluate[{cIM[t] /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];
ctFrag = Table[Evaluate[{cFrag[t] /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];
ctOSY2 = Table[Evaluate[{cOSY2[t] /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];
ctAmFrag = Table[Evaluate[{cAmFrag[t] /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];
ctHydFrag = Table[Evaluate[{cHydFrag[t] /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];
ctDA = Table[Evaluate[{cDA[t] /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];
ctMaillard = Table[Evaluate[{cMaillard[t] /. sol}], {t, 0, 27.5, 0.025}];

```

```

Put[Table[{Flatten[ctZeit], Flatten[ctIMU], Flatten[ctIMO], Flatten[ctOSY1], Flatten[ctDIA],
Flatten[ctIM], Flatten[ctFrag], Flatten[ctOSY2], Flatten[ctAmFrag], Flatten[ctHydFrag],
Flatten[ctDA], Flatten[ctMaillard]}], "Batch_"]

```

### 8.8.3 Kontinuierlicher Rührkessel mit Katalysator-Desaktivierung

<< Graphics`

(\*Katalysator - Einwaage\*)

```
mKat = 5.0;
```

(\*Geschwindigkeitskonstanten\*)

(\*LdBAvE - Umlagerung\*)

```
k1 = 3.75;
```

```
k1a = 4.25;
```

$k_{lso} = k_1/k_{1a}$ ;

(\*Hydrierung von IMU + IMO zum Isomalt mit exp. Desaktivierung\*)

$k_{Hyd0} = 0.08$ ;

$k_{Hyd} = 1.92$ ;

$k_{Des1} = 0.03$ ;

$k_2 := (k_{Hyd0} + (k_{Hyd} \cdot (\exp[-k_{Des1} \cdot t]))) \cdot m_{Kat}$ ;

(\*Osylamin - Bildung\*)

$k_3 = 200$ ;

$k_{3a} = 100$ ;

(\*Hydrierung des Isomalosylamins zum DIA - 1 mit exp. Desaktivierung\*)

$k_{RedAm0} = 0.13$ ;

$k_{RedAm} = 1.87$ ;

$k_{Des2} = 0.06$ ;

$k_4 := (k_{RedAm0} + (k_{RedAm} \cdot (\exp[-k_{Des2} \cdot t]))) \cdot m_{Kat}$ ;

(\*Fragmentierung\*)

$k_5 = 1.0$ ;

(\*Hydrierung der Fragmente zu Zuckeralkoholen\*)

$k_6 := k_2 \cdot 2.5$ ;

(\*Osylamin - Bildung\*)

$k_7 = k_3$ ;

$k_{7a} = k_{3a}$ ;

(\*Hydrierung der Fragment - Osylamine zu aminierten Fragmenten\*)

$k_8 := k_4 \cdot 2.5$ ;

(\*Maillard - Reaktion\*)

$k_M = 0.000725$ ;

$k_{M2} = 22.5 \cdot k_M$ ;

(\*Feed - Konzentrationen\*)

$c_{IMU0} = 175$ ;  $c_{OSY20} = 0$ ;  $c_{ED0} = 0$ ;  $c_{IMO0} = 0$ ;  $c_{OSY10} = 0$ ;  $c_{DIA10} = 0$ ;  $c_{Frag0} = 0$ ;  $c_{OSY20} = 0$ ;  $c_{HydFrag0} = 0$ ;  $c_{AmFrag0} = 0$ ;  $c_{IM0} = 0$ ;  $c_{M0} = 0$ ;  $c_{DA0} = 117$ ;

(\*Verweilzeit\*)

$\tau = 2.05$ ;

$t_R = 1/\tau$ ;

(\*Gleichungssystem\*)

$dc_{IMU} = ((c_{IMU0} - c_{IMU}[t]) \cdot t_R) - k_1 \cdot c_{IMU}[t] + k_{1a} \cdot c_{IMO}[t] - k_5 \cdot c_{IMU}[t] - k_2 \cdot c_{IMU}[t] - k_M \cdot c_{DA}[t] \cdot c_{IMU}[t]$ ;

```

dcIMO = ((cIMO0 - cIMO[t])*tR) + k1*cIMU[t] - k1a*cIMO[t] - k3*cIMO[t]*cDA[t] + k3a*cOSY1[t] -
k5*cIMO[t] - k2*cIMO[t] - kM*cDA[t]*cIMO[t];
dcOSY1 = ((cOSY10 - cOSY1[t])*tR) + k3*cDA[t]*cIMO[t] - k3a*cOSY1[t] - k4*cOSY1[t] -
kM*cDA[t]*cOSY1[t];
dcDIA1 = ((cDIA10 - cDIA1[t])*tR) + k4*cOSY1[t];
dcIM = ((cIM0 - cIM[t])*tR) + k2*(cIMU[t] + cIMO[t]);
dcFrag = ((cFrag0 - cFrag[t])*tR) + k5*(cIMU[t] + cIMO[t]) - k7*cFrag[t]*cDA[t] + k7a*cOSY2[t] -
k6*cFrag[t] - kM2*cFrag[t]*cDA[t];
dcOSY2 = ((cOSY20 - cOSY2[t])*tR) + k7*cDA[t]*cFrag[t] - k7a*cOSY2[t] - k8*cOSY2[t] -
kM2*cDA[t]*cOSY2[t];
dcAmFrag = ((cAmFrag0 - cAmFrag[t])*tR) + k8*cOSY2[t];
dcHydFrag = ((cHydFrag0 - cHydFrag[t])*tR) + k6*cFrag[t];
dcDA = ((cDA0 - cDA[t])*tR) - k3*cDA[t]*cIMO[t] + k3a*cOSY1[t] - k7*cFrag[t]*cDA[t] +
k7a*cOSY2[t] - kM*cDA[t]*(cIMU[t] + cIMO[t] + cOSY1[t]) - kM2*cDA[t]*(cFrag[t] + cOSY2[t]);
dcM = ((cM0 - cM[t])*tR) + kM*cDA[t]*(cIMU[t] + cIMO[t] + cOSY1[t]) + kM2*cDA[t]*(cFrag[t] +
cOSY2[t]);

```

```

solt = NDSolve[{cIMU'[t] == dcIMU, cIMU[0] == 175, cIMO'[t] == dcIMO, cIMO[0] == 0, cOSY1'[t] ==
dcOSY1, cOSY1[0] == 0, cDIA1'[t] == dcDIA1, cDIA1[0] == 0, cIM'[t] == dcIM, cIM[0] == 0, cFrag'[t]
== dcFrag, cFrag[0] == 0, cOSY2'[t] == dcOSY2, cOSY2[0] == 0, cAmFrag'[t] == dcAmFrag,
cAmFrag[0] == 0, cHydFrag'[t] == dcHydFrag, cHydFrag[0] == 0, cDA'[t] == dcDA, cDA[0] == 117,
cM'[t] == dcM, cM[0] == 0}, {cIMU, cIMO, cIM, cOSY1, cDIA1, cFrag, cOSY2, cAmFrag, cHydFrag,
cDA, cM}, {t, 0, 400, 0.01}];

```

(\*Auftragung der Konzentrationen gegen die Laufzeit\*)

```
sim = Plot[
```

```

Evaluate[{cIMU[t] /. solt, cIMO[t] /. solt, cOSY1[t] /. solt, cDIA1[t] /. solt, cIM[t] /. solt, cFrag[t] /. solt,
cOSY2[t] /. solt, cAmFrag[t] /. solt, cHydFrag[t] /. solt, cDA[t] /. solt, cM[t] /. solt}, {t, 0, 300}],

```

```
PlotStyle ->
```

```

{{Thickness[.006], RGBColor[.5, .5, .5]}, {Thickness[.004], RGBColor[1, 0, 0]}, {Dashing[{.05, .05]},
Thickness[.004], RGBColor[.5, .5, 0]}, {Thickness[.008], RGBColor[0, 1, 1]}, {Thickness[.002],
RGBColor[0, 0, 1]}, {Dashing[{.07, .07]}, Thickness[.004], RGBColor[0, .5, .5]}, {Dashing[{.025,
.025]}, Thickness[.004], RGBColor[.3, .3, 0]}, {Thickness[.006], RGBColor[0.3, 0, 0.3]},
{Thickness[.002], RGBColor[0.3, 0.3, 0]}, {Thickness[.006], RGBColor[.5, 0, .5]}, {Dashing[{.025,
.025]}, Thickness[.004], RGBColor[0, 1, 0]}}],

```

```
AxesLabel -> {"Zeit [h]", "Konzentration [mmol/l]"},
```

```
DefaultFont -> {"Arial", 12}, Frame -> True,
```

```
FrameLabel -> {"Zeit / h", "Konzentration / mmol/l", "", ""},
```

```
PlotRange -> {0, 180}]
```

(\*Erstellen der Wertetabelle in einer Text - Datei\*)

```
ctZeit = Table[Evaluate[{t /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
ctIMU = Table[Evaluate[{ctIMU[t] /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
ctIMO = Table[Evaluate[{ctIMO[t] /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
ctOSY1 = Table[Evaluate[{ctOSY1[t] /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
ctDIA1 = Table[Evaluate[{ctDIA1[t] /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
ctIM = Table[Evaluate[{ctIM[t] /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
ctFrag = Table[Evaluate[{ctFrag[t] /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
ctOSY2 = Table[Evaluate[{ctOSY2[t] /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
ctAmFrag = Table[Evaluate[{ctAmFrag[t] /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
ctHydFrag = Table[Evaluate[{ctHydFrag[t] /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
ctDA = Table[Evaluate[{ctDA[t] /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
ctM = Table[Evaluate[{ctM[t] /. solt}], {t, 0, 400, 0.2}];
```

```
Put[Table[{Flatten[ctZeit], Flatten[ctIMU], Flatten[ctIMO], Flatten[ctOSY1], Flatten[ctDIA1],
Flatten[ctIM], Flatten[ctFrag], Flatten[ctOSY2], Flatten[ctAmFrag], Flatten[ctHydFrag],
Flatten[ctDA], Flatten[ctM]}], "Konti_mit_D"];
```



## 9 Literatur

---

- [1] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., **2004**, Definition [www.nachwachsende-rohstoffe.de](http://www.nachwachsende-rohstoffe.de)
- [2] Nachwachsende Rohstoffe, *Konzept der Bundesregierung zur Förderung von Forschungs-, Entwicklungs- und Demonstrationsvorhaben 1996-2000*, Hrsg.: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Referat Öffentlichkeitsarbeit, Bonn, **1996**.
- [3] G. Luft, *Chemische Produktionsverfahren, Organische Prozesse*, Vorlesung im Wintersemester 97/98, TU Darmstadt, **1997**.
- [4] H. Zoebelein, *Chem. In unserer Z.* **1992**, 26, 27-34.
- [5] KATALYSE, *Leitfaden Nachwachsende Rohstoffe, Anbau, Verarbeitung, Produkte*, C. F. Müller Verlag, Heidelberg, **1998**.
- [6] Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL), *Agrarpolitische Mitteilungen* Nr. 7/96, **1996**.
- [7] Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL), Ref. 535, **2003**.
- [8] H. G. Hauthal, Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, 44, 32-35.
- [9] F. Müller in: *Cellulose*, Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie, Heft 24, VCI, Frankfurt, **1984**, 45-57.
- [10] K. Balser in: *Cellulose*, Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie, Heft 24, VCI, Frankfurt, **1984**, 59-70.
- [11] H. Koch, H. Röper, *Starch/Stärke* **1988**, 40, 121-131.
- [12] Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL), *Anbau nachwachsender Rohstoffe in Deutschland*, **1999**.
- [13] M. Kunz, *Kohlenhydrate als Nachwachsende Rohstoffe*, Vorlesung im Sommersemester 1999, TU Darmstadt, **1999**.
- [14] G. Franz in: *Polysaccharide*, Hrsg.: G. Franz, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **1991**, 1.
- [15] F. W. Lichtenthaler, P. Pokinskyj, S. Immel, *Zuckerind.* **1996**, 121, 174-190.

- 
- [16] H. G. Hauthal, Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 996-1004.
- [17] E. Reinefeld, *Zuckerind.* **1987**, 112, 1049-1056.
- [18] M. Kunz, *Zuckerind.* **1988**, 113, 273-278.
- [19] F. W. Lichtenthaler, *Zuckerind.* **1991**, 116, 701-712.
- [20] H. Schiweck, M. Munir, K. M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, Ed.: F. W. Lichtenthaler, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1991**, 57-94.
- [21] H. Schiweck, M. Munir, K. M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, *Zuckerind.* **1990**, 115, 555-565.
- [22] M. Kunz in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials II*, Ed.: G. Descotes, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**, 134-161.
- [23] K. M. Rapp (Süddeutsche Zucker AG, Mannheim), *U. S. Pat.* 4,760,605, **1988**. K. M. Rapp, *Chem. Abstr.* **1988**, 107, 154231r.
- [24] G. A. Serad, H. Zimmermann in: *Hoechst High Chem Magazin* **1988**, 5, 50-53.
- [25] R. Weidenhagen, S. Lorenz, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 641. R. Weidenhagen, S. Lorenz, *Z. Zuckerind.* **1957**, 7, 533-534.
- [26] M. Munir (Süddeutsche Zucker AG, Mannheim), EP 49742, **1981**.
- [27] P. J. Sträter, *Zuckerind.* **1987**, 112, 900-902.
- [28] M. Kunz, M. Schüttenhelm, L. Guderjahn, J. Kowalczyk (Südzucker AG, Mannheim/ Ochsenfurt), *DE* 4310032, **1993**.
- [29] M. Schüttenhelm, Dissertation TU Braunschweig, Braunschweig, **1994**.
- [30] W. S. Emerson, R. Adams, *Organic Reactions*, Vol. 4, John Wiley & Sons, New York, **1948**, 175-255.
- [31] R. L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, Marcel Dekker, New York, **1965**.
- [32] P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York, **1967**.
- [33] M. Freifelder, *Practical Catalytic Hydrogenation*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1971**, 333, 346.
- [34] F. J. Bröcker in: *Ullmanns Encycl. Tech. Chem.*, 4. Aufl., **1974**, Band 13, 141.

- 
- [35] R. L. Augustine, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1976**, 13, 285-316.
- [36] B. Cornils, P. Ruprecht, W. Konkol (Ruhrchemie, Oberhausen), *DE 2624638*, **1977**.
- [37] M. Freifelder, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis — Procedures and Commentary*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1978**.
- [38] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 16. Aufl. **1986**, 433.
- [39] K. P. C. Vollhard, *Organische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, 1. Aufl. (1. Nachdruck), **1990**, 983-984.
- [40] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Aufl., **1994**, 757.
- [41] T. Mallat, A. Baiker in: *Handbook of heterogeneous catalysis*, Ed.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**, Vol. 5, 2334-2348.
- [42] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 16. Aufl. **1986**, 384-390.
- [43] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie*, VCH Physik Verlag, Weinheim, Nachdruck der 8. Auflage, **1986**, 235-250.
- [44] R. Cartarius, Dissertation TU Darmstadt, Darmstadt, **1999**.
- [45] J. H. Billman, A. C. Diesing, *J. Org. Chem.* **1956**, 22, 1068-1070.
- [46] C. F. Lane, *Synthesis* **1975**, 135, 135-146.
- [47] M. L. Moore, *Org. Reactions* **1949**, 5, 301-330.
- [48] C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11703-11714.
- [49] K. P. C. Vollhard, *Organische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, 1. Aufl. (1. Nachdruck), **1990**, 467-468.
- [50] Y. Ogata, A. Kawasaki in: *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Ed.: J. Zabicky, **1970**, Vol. 2, 296.
- [51] A. Frahm, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4<sup>th</sup> ed., **1980**, Vol. IV/1c, Part I, 411.
- [52] H. Pines, *Adv. Catal.* **1968**, 35, 323-373.

- 
- [53] S. Rieger, Dissertation TU Braunschweig, Braunschweig, **1990**.
- [54] M. Schüttenhelm, Diplomarbeit TU Braunschweig, Braunschweig, **1991**.
- [55] D. Nagel, Diplomarbeit TU Darmstadt, Darmstadt, **1998**.
- [56] T. Krause, Dissertation, TU Darmstadt, Darmstadt, **1999**.
- [57] M. Kunz in: *Carbohydrates as organic raw materials*, Ed.: F. W. Lichtenthaler, VCH Verlag Weinheim, **1991**, 127-153.
- [58] L. Maquenne, E. Roux, *Compt. Rend.* **1901**, 132, 980.
- [59] C. Neuberg, F. Marx, *Biochem. Z.* **1907**, 3, 539.
- [60] W. Wayne, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 3314-3316.
- [61] R. B. Flint, P. L. Salzberg, *US 2016962*, **1935**; *Chem. Abstr.*, 29, 8007, **1935**.
- [62] E. Mitts, R. M. Hixson, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 483-486.
- [63] F. W. Holly, E. W. Peel, R. Mozingo, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5416.
- [64] F. Kagan, M. A. Rebenstorf, R. V. Heinzelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3541-3544.
- [65] J. W. Long, G. N. Bollenback, *Methods Carbohydr. Chem.* **1962**, 2, 79-83.
- [66] W. Roth, W. Pigman, I. Danishefsky, *Tetrahedron* **1964**, 20, 1675-1677.
- [67] H. Dorn, H. Welfle, R. Liebig, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 812-822.
- [68] H. Möller, R. Osberghaus, C. Gloxhuber, S. Braig (Henkel KgaA, Düsseldorf), *DE 2404070*, **1975**.
- [69] R. U. Lemieux, *US 2 830 983*, 1958, *Chem. Abstr.*, 52, 14668, **1958**.
- [70] P. D. Hoagland, P. E. Pfeffer, K. M. Valentine, *Carbohydrate Research* **1979**, 74, 135-143.
- [71] W. Behrens, J. Klein, M. Kunz (Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt), *DE 3625931*, **1988**.
- [72] J. Klein, A. Haji Begli, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2527.
- [73] J. Klein, M. Kunz, J. Kowalczyk, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 467.

- 
- [74] F. W. Lichtenthaler, S. Rönninger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1489-1497.
- [75] H. Paulsen, K.-W. Pflughaupt in: *The Carbohydrates*, Ed.: W. Pigman, D. Horton, Academic Press, 2<sup>nd</sup> edition, Vol. I B, **1980**, 881-927.
- [76] K. Heyns, H. Paulsen, R. Eichstedt, M. Rolle, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2039-2049.
- [77] H. El Khadem, *Carbohydrate Chemistry*, Academic Press, San Diego, 1. Aufl. **1988**, 108.
- [78] P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides*, John Wiley & Sons, New York, **1996**, 107.
- [79] K. P. C. Vollhard, *Organische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, 1. Aufl. (1. Nachdruck), **1990**, 1081.
- [80] M. Makkee, A. Kieboom, H. van Bakkum, *Carbohydr. Res.* **1985**, 138, 225 – 236.
- [81] K. P. C. Vollhard, *Organische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, 1. Aufl. (1. Nachdruck), **1990**, 1071-1072.
- [82] J. W. Green in: *The Carbohydrates*, Ed.: W. Pigman, D. Horton, Academic Press, 2<sup>nd</sup> edition, Vol I B, **1980**, 989-1011.
- [83] J. C. Speck, *Advan. Carbohydr. Chem.* **1958**, 13, 63-103.
- [84] W. Pigman, E. F. L. J. Anet in: *The Carbohydrates*, Ed.: W. Pigman, D. Horton, Academic Press, 2<sup>nd</sup> edition, Vol. I A, **1972**, 165-194.
- [85] G. de Witt, A. P. G. Kieboom, H. van Bakkum, *Sugar Tech. Rev.* **1986**, 13, 21-52.
- [86] J. M. de Bruijn, A. P. G. Kieboom, H. van Bakkum, *Carbohydr. Res.* **1979**, 74, 157-175.
- [87] H. Röger, H. Puke, M. Kunz, *Zuckerind.* **1990**, 115, 174-181.
- [88] P. Calle, A. Sanchez, C. Sieiro, *Carbohydr. Res.* **1992**, 210, 19-27.
- [89] K. Heyns, W. Koch, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 486-488.
- [90] K. Heyns, K.-H. Meinecke, *Chem. Ber.* **1953**, 11, 1453-1462.
- [91] F. Micheel, G. Hagemann, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 2381-2383.
- [92] L. C. Maillard, *C. R. Acad. Sci.* **1912**, 154, 66-68.

- 
- [93] M. Angrick, D. Rewicki, *Chem. in unserer Z.* **1980**, 14, 149-157.
- [94] W. Baltes, *Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem.* **1986**, 40, 49-54.
- [95] H. G. Maier, *Chem. in unserer Z.* **1984**, 18, 17-23.
- [96] G. W. Roberts in: *Catalysis in Organic Synthesis – The Influence of Mass and Heat Transfer on the Performance of Heterogeneous Catalysis in Gas/Liquid/Solid Systems*, Ed.: P. N. Rylander, H. Greenfield, Academic Press, New York, **1976**, 1-48.
- [97] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1996**.
- [98] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik – Lehrbuch der Technischen Chemie*, Band 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2. durchgesehene Auflage, **1992**.
- [99] A. Farkas in: *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.*, 5. Aufl. Vol. A 5, **1986**, 314-367.
- [100] P. Sabatier, J. B. Senderens, *Compt. Rend.* **1897**, 124, 1358.
- [101] M. Freifelder, *Practical Catalytic Hydrogenation*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1971**, 10.
- [102] G. Horn, C. D. Frohning, B. Cornils, *Chem. Tech.* **1975**, 4, 427-431.
- [103] P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1979**.
- [104] J. Tröger, G. Vollheim, *Chem.-Zt.* **1975**, 11, 446-452.
- [105] M. S. Wainwright in: *Handbook of heterogeneous catalysis*, Ed.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**, Vol. 5, 64-72.
- [106] M. Raney, *US Patent 1563587*, **1925**.
- [107] A. Tungler, J. Heiszmann, S. Bekassy, J. Petro, *Periodica Polytechnica* **1987**, 32, 175-179.
- [108] D. Mikhailenko, T. A. Khodareva, E. V. Leongardt, A. I. Lyashenko, A. B. Fasman, *J. Catal.* **1993**, 141, 688-699.
- [109] F. Hochard-Poncet, P. Delichere, B. Moraweck, H. Jobic, A. J. Renouprez, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 2891-2897.

- 
- [110] R. Schröter in: *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Wilhelm Forest Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 4. Aufl. *Band 1*, **1963**, 75-115.
- [111] R. Krabetz, W. D. Mross in: *Ullmanns Encycl. Tech. Chem.*, 4. Aufl., Band 25, **1974**, 518-569.
- [112] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill, New York, 2<sup>nd</sup> Ed., **1991**.
- [113] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of heterogeneous catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**, Vol. 1, 72-425.
- [114] F. Pinna, *Catalysis Today* **1998**, 41, 129-137.
- [115] D. L. Trimm in: *Handbook of heterogeneous catalysis*, Ed.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**, Vol. 3, 1263-1281.
- [116] P. Kripylo, K.-P. Wendlandt, F. Vogt, *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1. Aufl., **1993**, 142-146.
- [117] F. M. Dautzenberg, J. C. de Deken, *Preprints Div. Petrol Chem. ACS*, **1985**, 30, 8.
- [118] S. Komatsu, Y. Hori, S. Shimizu, *Hydrocarbon Process.* **1985**, May, 42.
- [119] C. R. Phillips, N. I. Haider, Y. C. Poon, *Fuel* **1985**, 64, 678.
- [120] D. K. Banarjee, K. J. Laidler, B. N. Nandi, D. J. Patmore, *Fuel* **1986**, 65, 480.
- [121] M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, D. L. Trimm, *Appl. Catal.* **1991**, 72, 193.
- [122] I. Mochida, Y. Z. Zhao, K. Sakanishi, S. I. Yamamoto, H. A. Tokashima, S. J. Vemura, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 418.
- [123] J. Hirth, Dissertation, TU Darmstadt, Darmstadt, **2003**.
- [124] H.-C. Dietz, Diplomarbeit TU Darmstadt, Darmstadt, **1999**.